This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

HANS TH. BUCHERER

LEHRBUCH DER FARBENCHEMIE

LEIPZIG, OTTO SPAMER

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

BIOCHEM.

HERMANN O. L. FISCHER
COLLECTION

PRESENTED BY HIS WIFE

II * d 117

LEHRBUCH
DER
FARBENCHEMIE

EINSCHLIESSLICH DER

GEWINNUNG UND VERARBEITUNG DES TEERS
SOWIE DER METHODEN ZUR DARSTELLUNG
DER VOR- UND ZWISCHENPRODUKTE

VON

DR. HANS TH. BUCHERER

DIREKTOR DER CHEMISCHEN FABRIK AUF ACTIEN (VORM. E. SCHERING) IN BERLIN,
ORDENTLICHER PROFESSOR A. D. DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN DRESDEN

1 • 9 • 1 • 4

VERLAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG

Copyright 1914 by Otto Spamer, Leipzig

BIOCHEM.

Add'l

GIFT

Druck
der Spamerschen
Buchdruckerei in Leipzig

TP914
39
BIOCHEM.
LIBRARY

Meiner lieben Frau

Vorwort.

Über die Bedeutung der Farben und der Farbstoffe, sowohl in ästhetischer und künstlerischer, als auch in volkswirtschaftlicher Beziehung, ist an dieser Stelle wohl kaum ein Wort zu verlieren. Es könnte angezeigt erscheinen, im Rahmen eines ausführlicheren Werkes bei der Besprechung der Farben und Farbstoffe nicht nur — wie dies in den nachfolgenden Abschnitten der Fall sein wird — die organischen, sondern auch die anorganischen Produkte einer eingehenderen Besprechung zu würdigen. Wenn im vorliegenden Falle davon abgesehen wurde, so waren dafür zwei Gründe maßgebend. Die anorganischen Farbstoffe, auch Mineral- oder Erdfarben genannt, gehören auf der einen Seite einem wesentlich anderen Gebiete der Chemie an, wie ja schon der Name besagt; auf der anderen Seite aber hat auch die Technik, wennschon vielleicht nur zufällig, bisher in der Regel eine ziemlich scharfe Grenze zwischen beiden Gebieten gezogen, und da ich hier einen abschließenden Überblick über einen ganz bestimmten Zweig der organisch-chemischen Technik, bei der Steinkohle beginnend und mit den Farbstoffen abschließend, zu geben bemüht gewesen bin, so erschien es zulässig, ein Gebiet von dieser Betrachtung auszuschließen, das auch wirtschaftlich in gar keinem oder nur in losem Zusammenhang mit dem eigentlichen Gegenstande steht.

Es ist mein Bestreben gewesen, bei den Darlegungen über das von mir zu behandelnde Wissensgebiet vor allem die technischen Beziehungen in den Vordergrund zu stellen, und ich habe daher den tatsächlichen Verhältnissen entsprechend keine Bedenken getragen, außer den Farbstoffen selbst auch ihre Vor- und Zwischenprodukte in den Kreis der Betrachtung zu ziehen, ja darüber hinaus einem Industriezweige meine Aufmerksamkeit zu widmen, der für den größten und wichtigsten Teil der organischen Farbstoffe eine wesentliche Grundlage bildet, der Industrie des Teers. Man wird zwar bei näherem Zusehen erkennen, daß die wirtschaftlichen Verhältnisse im letzten Jahrzehnt eine nicht unerhebliche Verschiebung erfahren haben, insofern als der Teer durchaus nicht mehr in der ausschließlichen Weise wie früher als Quelle für die Rohmaterialien in Betracht kommt, sondern daß er einen großen Teil seiner Bedeutung den Kokereigasen hat abtreten müssen. Aber dies gilt doch immer nur für einen Teil der Teerprodukte,

und zwar namentlich für die leichter siedenden, wie Benzol und seine Homologen, während das Naphthalin, insbesondere aber das Anthrazen, nach wie vor technisch nur aus dem Teer selbst gewonnen werden können.

Bei der Wichtigkeit, die den Quellen der heute zu so großer wirtschaftlicher Bedeutung gelangten Teerfarbenindustrie zukommt, dürfte es daher gerechtfertigt erscheinen, wenn der Gewinnung und Verarbeitung des Teers ein wesentlich breiterer Raum gewährt wurde, als dies sonst in den Lehrbüchern der Farbenchemie zu geschehen pflegt.

Eine systematische Darstellung der wichtigsten Methoden, welche die Überführung der aus dem Teer gewonnenen Rohprodukte in die Zwischenprodukte bezwecken, dürfte bis heute nur in unzureichendem Maße versucht worden sein, und es schien mir daher geboten, auch diese Reaktionen, wie geschehen, ausführlich, wenn auch nicht erschöpfend zu besprechen.

Was die synthetischen Farbstoffe selbst anlangt, so lag mir weniger daran, die große Schar der einzelnen Individuen dem Leser vorzuführen, als vielmehr ihn an einzelnen Beispielen die wichtigsten Methoden zu ihrer Darstellung kennen zu lehren. — Bei der zunehmenden Bedeutung, welche die theoretischen Untersuchungen, insbesondere über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution, in den letzten Jahren erlangt haben, glaubte ich, wenngleich nicht allzu ausführlich, auch diesem Gegenstand ein Kapitel widmen zu müssen, welches den Leser wenigstens mit den wichtigsten Problemen vertraut macht, ihm einen gewissen Überblick und zugleich die Möglichkeit gewährt, nach Bedarf sich an Hand der darüber vorhandenen Literatur in Spezialstudien zu vertiefen.

Leider kann ich mir nicht versagen, an dieser Stelle zu bemerken, daß auf diesem Gebiete vielfach eine gewisse Verwirrung entstanden ist dadurch, daß einzelne Forscher nicht in ausreichendem Maße den Ergebnissen früherer Untersuchungen Rechnung getragen, sondern vielfach, unbekümmert um die älteren Veröffentlichungen, zu Theorien und Hypothesen ihre Zuflucht genommen haben, deren Berechtigung zweifelhaft erscheinen muß, insbesondere deshalb, weil sie doch wohl ein tieferes Eindringen in solche Wissensgebiete voraussetzen, deren Erkenntnis uns zurzeit noch fast völlig verschlossen ist. Daß Theorien und Hypothesen sich als fruchtbar erweisen und anregend wirken können, auch wenn sie falsch sind, soll nicht bestritten werden; aber daß Hypothesen, für die der Boden noch nicht vorbereitet ist, auch schädigend wirken und den Zugang zur wahren Erkenntnis versperren können, ist ebenso sicher, und dieses Kennzeichen scheint mir für die eine oder andere der neuen Hypothesen bis zu einem gewissen Grade zuzutreffen. Auch heute noch muß, wie zur Zeit eines Bacon von Verulam, der Naturforscher sich der Tatsache bewußt bleiben, daß eine durch exakte experimentelle Forschungen gezügelte Phantasie in der Regel mehr zum Fortschritt naturwissenschaftlicher Erkenntnis beitragen wird als eine nur von geistreichen Ideen getragene kühne Hypothese. Im übrigen soll gern

anerkannt werden, daß auf dem in Rede stehenden Gebiet chemischer Forschung mit einem Eifer und einem Erfolge gearbeitet worden ist, der unserer Wissenschaft und ihren Förderern nur zur Ehre gereichen kann.

Was die natürlichen Farbstoffe anbelangt, so haben diejenigen von ihnen, deren synthetische und technische Darstellung im Laufe der Jahre gelungen ist, ihre Besprechung bei den „Teerfarbstoffen" gefunden. Von den übrigen wurden insbesondere diejenigen berücksichtigt, welche in färberischer oder auch in rein chemischer Beziehung ein besonderes Interesse verdienen. Dies gilt natürlich vor allem für die Farbstoffe, deren Konstitution dank den glänzenden Untersuchungen hervorragender Forscher nach jahrelanger Arbeit zweifelsfrei ermittelt worden ist.

Ich bin mir der Tatsache sehr wohl bewußt, daß man über die Anordnung des Stoffes und über die Ausführlichkeit, mit welcher die einzelnen Gegenstände behandelt worden sind, vielleicht mit guten Gründen streiten kann, nehme auch nicht in Anspruch, in allen Dingen das Richtige getroffen zu haben, hoffe indessen, daß es mir gelungen ist, ein einigermaßen abgerundetes Bild von einem Gebiet gewerblicher Betätigung und chemischer Forschung zu geben, das wohl zu den reizvollsten gehört unter denen, die sich der wissenschaftlichen Betrachtung darbieten.

Berlin, im Herbst 1913.

Der Verfasser.

Inhalt.

I. Kapitel.

Der Steinkohlenteer, seine Gewinnung und Verarbeitung.

Seite

1. Geschichtliches 1
2. Statistisches 6
3. Überblick über die Gewinnung des Teers und der Kokereigase 14
4. Die Zusammensetzung der Nebenprodukte und ihre Abhängigkeit von der Verkokungsart 20
5. Die Teerdestillation und die Verarbeitung der Fraktionen (Leichtöl, Mittelöl, Schweröl, Anthrazenöl und Pech) 25
6. Neuere Vorschläge zur Verarbeitung der Kokerei-Nebenprodukte. . . . 46
7. Die wichtigsten Bestandteile des Steinkohlenteers 48
   Kohlenwasserstoffe (48). Sauerstoffhaltige Verbindungen (52). Schwefelhaltige Verbindungen (53). Stickstoffhaltige Verbindungen (54).
8. Die Prüfung der Teerprodukte auf Reinheit 56

II. Kapitel.

Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation.

1. Theoretische Betrachtungen über den Benzolkern 61
2. Die Methoden zur Darstellung der Zwischenprodukte 66
   a) Die Halogenisierung 66
   b) Die Sulfonierung 90
   c) Die Sulfonierung der Amine und Phenole der Benzol- und Naphthalinreihe 117
   d) Die Nitrierung (und Nitrosierung) 152
   e) Die Reduktion der Nitroverbindungen zu den Aminen 179
   f) Die Darstellung von Aminen (insbesondere aus Phenolen) 188
   g) Die Darstellung von Hydroxylverbindungen 204
   h) Die Diazoniumverbindungen 213
   i) Die Aromatischen Hydrazine 221
   k) Die Alkylierung von Aminen 223
   l) Die Alkohole, Aldehyde, Ketone und Karbonsäuren 226

III. Kapitel.

Die Farbstoffe.

1. Theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution 240
2. Einleitende Bemerkungen über das Verhalten der Farbstoffe beim Färben (Färbemethoden) 273

Seite

3. Synthetische Methoden zur Darstellung der Teerfarbstoffe 277
a) Di- und Triphenylmethanfarbstoffe 277
α) Oxydationssynthesen 281
β) Reine Kondensationssynthesen 286
Diphenylmethanfarbstoffe 295
b) Xanthenfarbstoffe 296
c) Akridin- (Pyridin- und Chinolin-) Farbstoffe 308
d) Beizenfarbstoffe und Säurefarbstoffe des Anthrachinons und Benzochinons 317
1. Die Sulfonierung 324
2. Die Nitrierung 326
3. Die Halogenisierung 327
4. Die Hydroxylierung 327
5. Die Amidierung 335
6. Chinoline der Anthrachinonreihe 342
e) Nitro- und Nitrosofarbstoffe 346
a) Nitrofarbstoffe 347
b) Nitrosofarbstoffe 349
f) Azofarbstoffe 351
Einteilung der Azofarbstoffe (356). Monoazofarbstoffe (356). Disazofarbstoffe (361). Trisazofarbstoffe (371).
Pyrazolonfarbstoffe 390
g) Chinoniminfarbstoffe (Indophenole, Indamine usw.) 393
h) Azinfarbstoffe 398
i) Oxazinfarbstoffe 415
k) Thiazinfarbstoffe 424
l) Schwefelfarbstoffe 432
m) Küpenfarbstoffe 444
1. Indigoide Küpenfarbstoffe 480
1. Bisindolfarbstoffe (480). 2. Bisthionaphthenfarbstoffe (483). 3. Gemischte Indolthionaphthenfarbstoffe (484). 4. Indolnaphthalin- (Anthrazen- usw.) Indigofarbstoffe (484). 5. Thionaphtheninden- (Naphthalin-, Acenaphthen-) Indigofarbstoffe (485).
2. Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe 485
1. Indanthren und seine Abkömmlinge (485). 2. Flavanthrenfarbstoffe (487). 3. Pyranthrenfarbstoffe (488). 4. Benzanthronfarbstoffe (489). 5. Anthrapyridonfarbstoffe (490). 6. Anthrapyridinfarbstoffe (490). 7. Anthrapyrimidone (491). 8. Anthrapyrimidine (491). 9. Anthrimidazole (491). 10. Anthrathiazole (491). 11. Anthraazimide (491). 12. Anthrapyrazole (491). 13. Anthraoxazine (491). 14. Coeroxonium- und Coerthioniumverbindungen (492). 15. Dianthrachinonylamine und Dianthrachinonyldiaminoanthrachinone (493). 16. Azyl-Amino-Anthrachinonderivate (494). 17. Küpenfärbende Schwefelfarbstoffe der Anthrachinonreihe (496).
n) Farbstoffe, die auf der Faser erzeugt werden 496
4. Natürliche Farbstoffe 501
1. Xanthonfarbstoffe 506
2. Flavonfarbstoffe 507
3. Flavonolfarbstoffe 509
4. Brasilin und Hämatoxylin 515
5. Cochenillefarbstoff 522
6. Kermesfarbstoff 526
7. Natürliche Anthrazenfarbstoffe 526
8. Flechtenfarbstoffe 528
Orseille (528). Lackmus (530).

Seite
9. Berberin 531
10. Natürliche Indigofarbstoffe 532
11. Catechin 534
12. Kino 535
13. Cyanomaclurin 535
14. Ellagsäure 535
15. Orlean 536
16. Saflor 536
17. Safran 537
18. Curcumin 537
19. Chinesischgrün oder Chinagrün 537
Register 538

I. Kapitel.

Der Steinkohlenteer, seine Gewinnung und Verarbeitung.

1. Geschichtliches.

Schon der Umstand, daß unter allen Farben die Teerfarbstoffe oder Steinkohlenteerfarben die größte und technisch bei weitem wichtigste Gruppe bilden, läßt erkennen, welche Bedeutung dem Teer bei der Betrachtung des hier zu besprechenden Gebietes der chemischen Technik zukommt. Der Begriff „Teer" ist allerdings so vielseitig, daß es notwendig erscheint festzustellen, welche Art von Teer als Ausgangsmaterial für die Teerfarben in Betracht zu ziehen ist.

Unter Teer in weiterem Sinne versteht man in der Regel mehr oder minder schwer bewegliche Flüssigkeiten von tiefdunkler, meist schwarzer Farbe, wie sie als Abfallstoffe bei verschiedenen chemischen Prozessen erhalten werden. Meist, aber nicht immer, wie z. B. beim sog. Säureteer, handelt es sich dabei um ein Abfallprodukt eines Destillationsprozesses, und zwar wohl fast ausschließlich organischer Substanzen.

Die verschiedenen Arten Teer weichen aber nicht nur hinsichtlich ihres Ursprungs, sondern auch, als Folge davon, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften sehr wesentlich voneinander ab.

Die Destillation des Holzes z. B. bewegt sich in wesentlich anderen Bahnen als die der Steinkohle, und der Holzteer besitzt infolgedessen ganz andere Eigenschaften wie der Steinkohlenteer, obwohl beide ihre Zugehörigkeit zur Klasse der organischen Körper nicht verleugnen, und obwohl einzelne chemische Verbindungen in beiden Teerarten anzutreffen sind.

Für die technische Darstellung der Teerfarben kommt im wesentlichen nur der Steinkohlenteer in Betracht, was jedoch nicht ausschließt, daß einzelne Bestandteile, z. B. des Buchen- oder Birkenholzteers, hier und da in der Teerfarbenindustrie Verwendung finden.

Die trockene Destillation des Holzes behufs Gewinnung der Holzkohle, die Köhlerei, ist ein seit Jahrhunderten und auch heute noch, wenngleich in veränderter Form und teilweise auch zu anderen Zwecken, in großem Maßstabe ausgeübter Prozeß, während demgegen-

über die trockene Destillation der Steinkohle eine wesentlich kürzere Geschichte aufzuweisen hat.

Der erste Anstoß zur trockenen Destillation der Steinkohle wurde wohl gegeben durch die Verteuerung des Holzes und der Holzkohle, welch letztere in großen Mengen für metallurgische Zwecke Verwendung fand und noch findet.

Daß neben dem Hauptprodukt der trockenen Destillation von Steinkohle, dem Koks, auch noch andere Produkte entstanden, nämlich Teer und Gas, konnte sich der aufmerksamen Betrachtung des Destillationsvorganges schwerlich entziehen, aber eine Möglichkeit, diese Abfallstoffe gewinnbringend zu verwerten, vermochte zunächst nicht gefunden zu werden, insbesondere da der Steinkohlenteer hinsichtlich seiner Beschaffenheit den Vergleich mit dem Holzteer nicht auszuhalten vermochte; und obwohl andererseits auch die Verwertung der bei der Destillation abfallenden Gase scheinbar sehr nahe lag, so hat es doch vieler Jahrzehnte bedurft, ehe in England (durch Murdoch) und in Frankreich (durch Lebon) ein hinreichend starker Anstoß erfolgte, der im weiteren Verlauf zur Entwicklung der blühenden und wichtigen Leuchtgasindustrie führte. Für diese war das Gas Hauptprodukt, der Koks Nebenprodukt. Für beide Industrien aber, die sich mit der Destillation der Steinkohle befaßten, die Kokerei und die Leuchtgasfabrikation, blieb der Teer nach wie vor ein lästiger Abfall, dessen Beseitigung erhebliche Schwierigkeiten verursachte. Zwar hatte man im Laufe der Zeit verschiedene Arten der Verwendung des Steinkohlenteers kennen gelernt, aber ohne daß es gelang, ihn dadurch zu einem wirklich wertvollen Nebenprodukt zu machen.

Jedoch die kräftige Entwicklung der organischen Chemie um die Mitte des vorigen Jahrhunderts hatte zur Folge, daß man den leicht zugänglichen und billig zu habenden Teer einer näheren chemischen Untersuchung unterwarf und einzelne seiner Bestandteile genauer kennen lernte. Diese aus rein wissenschaftlichen Gründen vorgenommenen Untersuchungen kamen der seit dem Jahre 1856 einsetzenden Entwicklung der Teerfarbenindustrie zugute und machten auch aus dem Teer alsbald ein sehr geschätztes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Benzol, Toluol und anderen für die neue Industrie notwendigen organischen Verbindungen.

Jahrzehnte hindurch war die Leuchtgasindustrie die einzige Quelle der wichtigsten Rohmaterialien für die Teerfarbenindustrie, bis — durch andere Verhältnisse bedingt — noch vor der Jahrhundertwende ein sehr tiefgreifender Umschwung stattgefunden hat. Nicht nur die Leuchtgasfabriken, welche die Steinkohlen des Gases wegen der trockenen Destillation unterwarfen, sondern auch die Kokereien, für welche der Koks das Hauptprodukt bildete, erkannten die großen Vorteile, welche in der Gewinnung der Nebenprodukte lagen; und nachdem das Vorurteil beseitigt war, das sich der Gewinnung der Nebenprodukte neben dem Koks so lange entgegengestemmt hatte, ist man vor allem in Deutschland in

sehr weitem Umfange dazu übergegangen, bei der Darstellung des Kokses für metallurgische Zwecke, insbesondere für die Eisenindustrie, auch die Abfälle von Teer und Gas zu verwerten.

Welche Bedeutung vor allem den Kokereigasen als Quelle für aromatische Kohlenwasserstoffe zukommt, soll weiter unten noch des Näheren dargelegt werden. — Dieser Wechsel in den Verhältnissen war um so bedeutungsvoller, als infolge der glänzenden Entwicklung der deutschen Eisenindustrie die Menge Steinkohle, welche auf Koks destilliert wird, bei weitem diejenige übertrifft, welche für die Erzeugung von Leuchtgas in Betracht kommt.

Es werden von den deutschen Destillationskokereien so große Mengen Benzol- und Toluol-haltiger Gase nicht nur erzeugt, sondern auch auf jene Kohlenwasserstoffe verarbeitet, daß die Gasanstalten heutigestags als Quelle der Rohmaterialien für die Teerfarbenindustrie an Bedeutung sehr viel verloren haben. Die noch vor nicht langer Zeit geäußerten Befürchtungen, es könnte, bei dem fortgesetzt steigenden Bedarf der Teerfarbenindustrie, an den erforderlichen Mengen Benzol und Toluol fehlen, haben sich als durchaus gegenstandslos erwiesen, und es ist wenig wahrscheinlich, daß in dieser Beziehung eine Änderung eintreten wird, es sei denn, daß durch willkürliche Maßnahmen von Kartellen, Trusten u. dgl. eine vorübergehende erhebliche Verteuerung an diesen so wichtigen Ausgangsmaterialien eintritt.

Die Leuchtgasindustrie hatte sich zuerst in England und Frankreich entwickelt und wurde dann auch nach Deutschland verpflanzt. Man hat damals einen Teil des lästigen Gasteers unter den Koksöfen verbrannt, d. h. man hat den Teer einfach dem Koks hinzugefügt, der zur Beheizung der Retorten diente. Das war ein Auskunftsmittel, das mancherlei Schwierigkeiten in sich barg, andererseits natürlich eine sehr wenig lohnende Ausnutzung des Teers darstellte. Man hat dann sehr früh sich besonnen, wie man diesen Teer anders nutzbringend verwenden könne und hat ihn benutzt zum Imprägnieren von Holz, zum Anstreichen von Metallgegenständen und zur Herstellung von Dachpappen. Aber in allen diesen Fällen war der rohe Teer als solcher nicht unmittelbar verwendbar, schon wegen seines Wassergehaltes. Es bedurfte also, um ein wirklich brauchbares Produkt zum Anstreichen, Imprägnieren und zur Dachpappenfabrikation zu gewinnen, einer erneuten Destillation. Diese Destillation, welche bezweckte, den Teer vom Wasser zu befreien, wurde anfänglich in primitiver Weise vielfach in offenen Gefäßen vorgenommen. Dies war nicht nur mit großer Feuersgefahr verbunden, sondern es gingen bei der Entfernung des Wassers auch die leicht siedenden organischen Bestandteile des Teers verloren, welche man gewinnen konnte, wenn man, wie dies später geschah, in geschlossenen Gefäßen destillierte. Man erhielt alsdann außer dem ammoniakhaltigen Wasser die leicht flüchtigen Bestandteile des Steinkohlenteers, wie Benzol, Toluol, Xylol usw., die man einerseits in Lampen als Brennöl benutzte, ferner als Ersatz für Terpentinöl zum Auflösen von Kautschuk z. B., und besonders in

Deutschland — diese Benutzung ist verknüpft mit dem Namen Brönner — um Flecken zu beseitigen, während heute die sog. chemische Wäsche darauf beruht, daß man die zu waschenden Gegenstände mit einem anderen Reinigungsmittel, der Petrolnaphtha, dem Benzin, behandelt. Im Gegensatz dazu wird das analoge Produkt, das aus Steinkohlenteer gewonnen wird, Steinkohlenbenzin genannt.

Brönner hat außer dem Fleckenwasser auch Kreosot hergestellt, das zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen benutzt wurde. Aber erst Julius Rütgers ist derjenige gewesen, welcher die Teerdestillation sozusagen zum Range einer Großindustrie erhoben hat. Rütgers hat zunächst den Teer aus den Berliner Gasanstalten verarbeitet, hauptsächlich wohl, um das Öl zum Imprägnieren der Schwellen zu gewinnen. Er hat dann später auch anderwärts Teer verarbeitet. Außer in Berlin hat er in Schlesien, in Schwientochlowitz, ferner in Niederau und vor allem in Westfalen, in Rauxel, derartige Anlagen errichtet, welche sich mit der Destillation des Teers beschäftigten und welche ihm das Rohmaterial lieferten für die Holzimprägnierungsanstalten, die er nicht nur in Deutschland, sondern auch im Ausland in großer Zahl gegründet hat.

Alle diese Verwendungsarten des Steinkohlenteers würden ihn nicht zu einem so wichtigen Nebenprodukt gemacht haben, wenn nicht andere Umstände eingetreten wären, die ihn als ein höchst begehrenswertes Ausgangsmaterial erscheinen ließen. Nachdem man einmal gelernt hatte, den Teer zu destillieren, um die zu jener Zeit als lästig empfundenen leichtflüchtigen Bestandteile zu entfernen, hat man sich, wie schon erwähnt, auch in wissenschaftlicher Beziehung mehr mit ihm beschäftigt. Insbesondere war es A. v. Hofmann, der sich um die Darstellung der reinen Produkte des Teers bemüht und ein Verfahren angegeben hat, um Benzol zu gewinnen. Es waren zwar damals, als Hofmann und Mansfield sich mit diesen Fragen beschäftigten, mehr wissenschaftliche Gesichtspunkte, welche diese Versuche leiteten; es hat aber der Zufall dazu geführt, diese Versuche zur Grundlage einer großen Industrie werden zu lassen.

Die organische Chemie in den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts kannte noch nicht den Kekuleschen Benzolring und man hatte über die Möglichkeit der Synthese organischer Verbindungen sehr abenteuerliche Begriffe. Auf Grund der damaligen Anschauungen konnte bei W. H. Perkin, einem Schüler Hofmanns, der Gedanke entstehen, Chinin, das damals schon in der Heilkunde eine Rolle spielte, auf künstlichem Wege herzustellen, und zwar wurde Perkin von dem Gedanken geleitet, es bedürfe nur der Herstellung eines Körpers von der gleichen elementaren Zusammensetzung, um damit zu einer Verbindung von den gleichen therapeutischen Eigenschaften zu gelangen.

Dieser verwegene Gedanke Perkins, Chinin darzustellen durch Oxydation des Toluidins, hat die Teerfarbenindustrie ins Leben gerufen, wenigstens hat er den Anstoß dazu gegeben.

Zwar hat der falsche Gedanke, daß es möglich sei, aus Toluidin Chinin zu erzeugen, nicht zum Ziele geführt, aber man kann wohl sagen zu einer viel wichtigeren Entdeckung, nämlich des ersten, auch technisch dargestellten Anilinfarbstoffes.

Der Umstand, daß man schon vorher aus rein wissenschaftlichen Gründen sich mit der Erforschung der leichten Teerdestillate beschäftigt hatte, war geeignet, der neuen Industrie die Wege zu ebnen, obgleich hier erwähnt werden muß, daß die Schwierigkeiten, die sich der Ausgestaltung der technischen Verfahren entgegenstellten, ungeheure waren, so groß auch von Anbeginn an die Erfolge gewesen sind, deren Perkin sich erfreuen durfte. Diese Schwierigkeiten waren um so größer, als damals das ganze Rüstzeug der organischen Chemie fehlte, das uns heute, insbesondere auf Grund der Kekulschen Benzolformel, zur Verfügung steht. Es fehlte auch, ganz abgesehen von der erforderlichen Apparatur, die Ausarbeitung der technischen Methoden des Nitrierens, Reduzierens, Sulfonierens u. dgl.

Aber die Erkenntnis, daß es möglich war, chemische Verbindungen herzustellen, die gegenüber den natürlichen Produkten mit einer ganz erheblich größeren Farbkraft begabt waren, hat anspornend auf alle Chemiker gewirkt, und die bald nachfolgende Entdeckung des Fuchsins hat die Entwicklung der jungen Industrie beschleunigt.

Nachdem man erkannt hatte, daß man aus Benzol, sei es reines oder rohes, Toluol-haltiges Benzol, durch Nitrierung und Reduktion Körper von basischen Eigenschaften (die sog. aromatischen Amine) erlangt, die für die Farbstoffdarstellung brauchbar sind, wurde der Teer ein sehr geschätzter Artikel, und da der Gehalt des Teers an diesen leichten, für die Herstellung von solchen Farbstoffen geeigneten Bestandteilen verhältnismäßig sehr gering ist (vgl. S. 22ff.), so waren große Mengen von Teer erforderlich, um der aufblühenden Industrie das nötige Rohmaterial zu verschaffen.

Während also früher die leichtflüchtigen Produkte entfernt wurden, weil sie nicht brauchbar waren, wurde nunmehr der Teer destilliert nicht der schweren Bestandteile wegen (wie Imprägnierungsöl oder Pech), sondern um gerade die leichtest flüchtigen Anteile, Benzol, Toluol, Xylol usw. zu gewinnen.

Auf Grund der Tatsache, daß England in der Mitte der 50er Jahre, was die Erzeugung von Leuchtgas aus Kohlen anlangt, an der Spitze stand und daß auch die erste Erfindung auf dem Gebiete der Teerfarben in England gemacht wurde, hatte England natürlich ein großes Übergewicht erlangt, auch soweit es sich um die Lieferung der Materialien für die Teerfarbenfabrikation handelte. England hat auch in unserer Leuchtgasindustrie Jahrzehntelang ein gewisses Übergewicht behauptet, auch noch zu einer Zeit, als die Teerfarbenindustrie Deutschlands diejenige Englands schon überflügelt hatte. In dieser Beziehung ist erst ein Umschwung eingetreten infolge der Erkenntnis, daß der größte Teil des Benzols nicht im Teer, sondern in den gasförmigen Nebenprodukten

steckt. Dieser Erkenntnis hat man Rechnung getragen durch die technische Ausgestaltung der Verfahren zur Gewinnung von Benzol aus den Gasen der Destillationskokerei. Diese Versuche liegen ungefähr 20 Jahre zurück, und erst durch sie ist es möglich geworden, Deutschland von England unabhängig zu machen. Es seien einige Zahlen angeführt, welche erkennen lassen, inwiefern das Bild eine Umkehrung erfahren hat, nämlich das Bild der Aus- und Einfuhr von Teer und Teerprodukten nach und von Deutschland. Im Jahre 1910 betrug die Einfuhr von Teer 21 252 t, die Ausfuhr hingegen 42 318 t. Im Jahre 1911 hat sich das Verhältnis weiter zugunsten Deutschlands verschoben, indem die Einfuhr herabging auf 18 966 t, die Ausfuhr aber stieg auf 54 664 t. Auch die Ausfuhr an sog. primären Teerprodukten aus Deutschland hat im Jahre 1910 etwa 315 000 t betragen; das ist mehr als das Dreifache der Einfuhr.

Während also Deutschland, entsprechend dem sehr beträchtlichen Bedarf seiner großen Teerfarbenindustrie, in früheren Jahrzehnten darauf angewiesen war, ganz erhebliche Mengen von Teer und Teerprodukten aus dem Auslande einzuführen, tritt die Einführung solcher Produkte gegenüber der Ausfuhr heute zurück. Es überwiegt zurzeit die Ausfuhr von Teer und Teerprodukten aus Deutschland, wobei zu beachten ist, daß der Gasteer und die aus dem Gasteer gewonnenen Produkte weit zurückstehen hinter dem Kokereiteer und denjenigen Produkten, die aus den Kokereigasen und dem Kokereiteer gewonnen werden. Das ist um so erklärlicher, als die Gaserzeugung in Deutschland viel weniger zentralisiert ist als in England. Wir haben bis vor kurzem Gasfabriken in kleinen Städten gehabt, deren Erzeugung an Teer so gering war, daß eine Destillation dieses Teers an Ort und Stelle gar nicht in Betracht kam; und der Versand des Teers aus einer einzelnen kleinen Gasanstalt war zeitweilig zu teuer, um sich zu lohnen. Der Teer hatte eine Zeitlang in Deutschland einen Durchschnittspreis von etwa 2—3 Mark für 100 kg, und es war daher im allgemeinen nicht möglich, Teer auf weitere Entfernungen zu verschicken. Auch dieser Umstand ist maßgebend gewesen für den geringen Anteil, den der Gasteer an der deutschen Ausfuhr hat.

2. Statistisches.

Um einen weiteren Überblick über die Zusammenhänge zu ermöglichen, in denen dieser Industriezweig mit anderen Gebieten der Großindustrie steht, seien einige statistische Zahlen angeführt, zunächst über die derzeitige jährliche Kohlenförderung der gesamten Welt:

Asien	41,5	Mill. t.
Australien	12,3	„ „
Afrika, besonders Südafrika	5,5	„ „
Amerika	457	„ „

(Hierbei kommen fast ausschließlich in Betracht

Die Vereinigten Staaten mit	442	Mill. t.)
Die übrigen außereuropäischen Länder etwa	7	„ „
Großbritannien	264,5	„ „
Deutschland	222	„ „
Österreich-Ungarn	39,2	„ „
Frankreich	38,6	„ „
Rußland	24,6	„ „
Belgien	23,9	„ „

Insgesamt beträgt die Weltförderung an Steinkohlen etwa 1,14 Milliarden t[1]).

Ehe angegeben wird, wieviel von diesen Kohlen zur Verkokung gelangt, seien ganz kurz einige Zahlen über die elementare Zusammensetzung der verschiedenen Kohlensorten mitgeteilt, um einige Bemerkungen anzuknüpfen über die Bedingungen, unter denen verkokt werden kann und muß. Man unterscheidet verschiedene Arten von Kohlen, und von diesen seien einige, die besonders interessant erscheinen, angeführt.

Es sind dies Flammkohle, Gaskohle, Kokskohle, Magerkohle und Anthrazit. Ihre Zusammensetzung wird wie folgt angegeben:

	C	H	O
Flammkohle	81	5	14
Gaskohle	84	5	11
Kokskohle	87	5	8
Magerkohle	91	4,5	4,5
Anthrazit	96	2	2

Hierbei ist der Gehalt an Asche und Schwefel nicht berücksichtigt, der sonst immer in Betracht zu ziehen ist.

Die Wärmeeinheiten, die bei der Verbrennung erzeugt werden, sind bei den verschiedenen Kohlen folgende:

Flammkohle	7,700	Kalorien
Gaskohle	8,000	„
Kokskohle	8,400	„
Magerkohle	8,750	„
Anthrazit	8,360	„

[1]) Der ganze Vorrat der Welt an Kohlen wird auf 3000 Milliarden t geschätzt, so daß wir also bei der jetzigen Förderung noch 3000 Jahre auf Kohlen rechnen könnten. Allerdings wird die Schwierigkeit der Förderung immer größer werden. Die Kohlen sind zudem sehr ungleichmäßig unter der Erdoberfläche verteilt. Aber der Vorrat, den wir in Deutschland haben, reicht schätzungsweise 3000 Jahre, während derjenige von England nur 700 Jahre ausreicht; er wird danach in England schneller erschöpft sein als in Deutschland. Wie man aus obigen Zahlen ersieht, erzeugt Deutschland ungefähr den 5. Teil sämtlicher Kohle.

Daß der Energieinhalt des Anthrazits etwas geringer ist, wird dadurch verständlich, daß Anthrazit arm ist an Wasserstoff. Dadurch sinkt bei Anthrazit die Anzahl der Kalorien ein wenig.

Der Feuchtigkeitsgehalt, die sog. Grubenfeuchtigkeit, ist bei den verschiedenen Kohlenarten folgender:

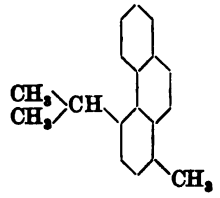
Flammkohle	3,5
Gaskohle	2
Kokskohle	1,5
Magerkohle	1
Anthrazit	0,5

Es ist natürlich ein Umstand, der auch auf die Beschaffenheit des Teers und überhaupt auf den ganzen Verlauf der Verkokung Einfluß ausübt, ob die Kohle feucht ist oder nicht. In der Regel soll die Kohle, die verkokt wird, mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10% den Koksöfen zugeführt werden. Die Koksausbeute beträgt angeblich bei:

Flammkohle	61,5%
Gaskohle	65%
Kokskohle	72,5%
Magerkohle	79%
Anthrazit	94,3%

Anthrazit ist natürlich für die Koksbereitung unbrauchbar, weil Anthrazit nicht zusammenbäckt; er würde einen pulverigen Koks ergeben, der für den Hochofenbetrieb absolut unbrauchbar ist. Für die Herstellung von Hochofenkoks können nur solche Kohlensorten angewandt werden, welche ein normales Verhalten bei der Destillation aufweisen und eine Ausbeute von etwa 72,5% Koks liefern (siehe oben Kokskohlen).

Die frühere Vorstellung, die Kohle bestände zum großen Teil aus elementarem Kohlenstoff, trifft nicht zu. Die Kohle enthält fast absolut keinen freien Kohlenstoff, sondern die Kohle ist ein Gemisch chemischer Verbindungen von allerdings sehr großem Molekulargewicht. Welches Molekül man hier zugrunde legen darf, darüber ist man noch nicht klar. Es ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß Reten ein wesentlicher Bestandteil der Kohle sei, weil man bei der Extraktion der Kohle Reten:



gefunden hat. Daneben existieren in der Kohle noch eine Reihe von anderen Substanzen, deren chemische Natur aber noch nicht aufgeklärt

ist, und es lassen die bisherigen Untersuchungen noch keinen Schluß auf die Zusammensetzung dieser hochmolekularen Verbindungen zu. Selbst bei Koks weiß man nicht einmal genau, wie man ihn aufzufassen hat. Koks ist zwar allem Anschein nach ein Körper, der aus elementarem Kohlenstoff besteht. Aber es sind in ihm außerdem noch andere bisher unbekannte Stoffe vorhanden. Selbstverständlich ist auch im Teer freier Kohlenstoff reichlich vorhanden, das ist sicher; doch schwankt der Gehalt daran innerhalb sehr weiter Grenzen, je nach der Herkunft des Teeres (Gasteer oder Kokereiteer).

Im Jahre 1910 wurden verkokt in Deutschland:

Kohle	34,8 Mill. t
Daraus wurden erzeugt Koks	25,7 „ „
Teer	822 000 t
Benzol	87 214 „
Schwefelsaures Ammoniak	313 195 „

Von großer, man kann fast sagen ausschlaggebender Bedeutung für die Nebenproduktengewinnung ist in wirtschaftlicher Beziehung das wertvolle Ammonsulfat. Was den Preis des Ammonsulfats anlangt, so kosten 100 kg durchschnittlich 25—27 Mark. 100 kg Natronsalpeter kosten etwa 20 Mark. Wenn man den Stickstoffgehalt der beiden Verbindungen betrachtet, so wird man finden, daß die betreffenden Zahlen gleichfalls annähernd im Verhältnis 20 zu 27 stehen. Im allgemeinen richtet sich der Preis des Stickstoffes im Ammoniak nach dem Preis des Salpeters. Für den Landwirt ist es ziemlich gleichgültig, ob er den Stickstoff in Form von Ammoniak oder Nitrat seinen Feldern zuführt, und er bezahlt daher beide Düngemittel lediglich nach dem Gehalt an Stickstoff. Die obigen 313 000 t stellen somit einen Wert von etwa 80 Millionen Mark vor, d. h. ein Erträgnis von mehr als 2 Mark auf die Tonne destillierter Kohle.

Bemerkt sei, daß auch die Ausfuhr von Ammonsulfat aus England nach Deutschland früher sehr bedeutend war; sie wird aber voraussichtlich mit der Zeit aufhören, nachdem sie schon in den letzten Jahren erheblich abgenommen hat.

Deutschland erzeugte im Jahre 1900	104 000 t
Die Vereinigten Staaten	58 000 „
Großbritannien	217 000 „

Im Jahre 1909 war die Erzeugung in:

Großbritannien	348 000 t
Deutschland	323 000 „
und in den Vereinigten Staaten . .	90 000 „

Von diesen 348 000 t, die 1909 in Großbritannien gewonnen wurden, stammen aus Gaswerken 171 000 t, aus Kokereien hingegen nur 75 000 t, aus Generatoren 26 000 t, aus Schieferschwelereien 57 000 t, aus Hoch-

öfen 19 000 t. Die Gewinnung von Ammoniak beim Hochofenbetrieb ist ein Problem, das insbesondere in Schottland zu lösen versucht worden ist und angeblich auch gelöst wurde. In Schottland werden die Hochöfen nicht mit Koks, sondern mit Kohle betrieben. Die Gewinnung von Ammonsulfat betrug in Deutschland im Jahre 1909 aus Gaswerken 40 000 t, aus Kokereien 278 000 t.

Die Welterzeugung von Ammonsulfat betrug:

1909: 978 000 t
1910: 1 111 800 „
1911: 1 181 000 „

Von den vielen Millionen Tonnen der deutschen Kohlenförderung des Jahres 1910 sind doch nur etwa 35 Millionen verkokt worden, während alle übrigen einen anderen Weg gingen. Der gesamte Stickstoff aus den übrigen etwa 170 Millionen Tonnen (Stein- und Braunkohlen) ging verloren. Wenn man einen anderen Weg einschlüge, etwa die Verbrennung der Kohlen in Generatoren, so würde man noch ungemessene Mengen gewinnen können, mindestens 1 700 000 t im Werte von mehr als 400 Millionen Mark (entsprechend einer Ausbeute von 10 kg Ammonsulfat aus 1 t Kohle).

In England hat man Versuche gemacht mit Generatoren und dabei, wie oben angegeben, 26 000 t Ammonsulfat gewonnen. Nach dem Mond-Verfahren soll man aus 1 t trockenem Torf etwa 40 kg Ammonsulfat gewinnen, entsprechend ungefähr 80% der Theorie.

Welche Steigerung die Erzeugung von Ammonsulfat in Deutschland erfahren hat, ersieht man aus einem Vergleich zwischen den Zahlen des Jahres 1900 und des Jahres 1909.

Die Erzeugung von Kokereiteer betrug in Deutschland 1897: 53 000 t, 1907: 600 000 t, 1908: 625 000 t, 1909: 640 000 t. Sie ist im Jahre 1910 auf etwa 822 000 t angewachsen, und da z. B. im Jahre 1908 aus den Gasanstalten etwa 350 000 t Teer gewonnen wurden, so beträgt die Erzeugung von Teer in Deutschland zurzeit etwa 1 200 000 t.

Ganz kurz seien die Zahlen angeführt, welche erkennen lassen, inwieweit die Kokereien mit oder ohne Gewinnung der Nebenprodukte gearbeitet haben, und zwar beziehen sich diese Zahlen auf das Jahr 1910. Vorhanden waren:

Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte	18 883
Koksöfen ohne Gewinnung der Nebenprodukte.	6 821

In Betrieb waren:

Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte	16 333
Koksöfen ohne Gewinnung der Nebenprodukte.	4 602

Man ersieht hieraus, daß heutzutage in Deutschland etwa vier Fünftel = 80% dieser 35 Mill. t Kohlen mit Gewinnung der Nebenprodukte verkokt werden, während etwa ein Fünftel ohne Gewinnung der Neben-

produkte destilliert wird. Das Verhältnis wird sich im Laufe der Jahre wahrscheinlich noch weiter zugunsten der Gewinnung der Nebenprodukte verschieben. Folgende kleine Tabelle gibt Aufschluß darüber, wie sich in den letzten Jahren die Verhältnisse, auch im Auslande, verschoben haben. Es wurden verkokt mit Gewinnung der Nebenprodukte in den Jahren:

	1900	1909	1910
In Deutschland	30%	82%	—
In Großbritannien	10%	18%	—
In den Vereinigten Staaten	5%	16%	17,12%

England erzeugte im Jahre 1909 an Koks etwa 18,9 Mill. t in etwa 25 164 Koksöfen, von denen 19 478 Bienenkorböfen, also ohne Gewinnung der Nebenprodukte waren.

In Deutschland wird die Kohle, nachdem sie gefördert ist, zunächst durch eine Siebvorrichtung in gröbere und kleinere Stücke getrennt; die kleinen Stücke werden nochmals gesiebt, dann wird die Kohle gewaschen, um die noch untermischten mineralischen Bestandteile zu entfernen. Nachdem die Kohle auf diese Weise einerseits auf etwa gleiche Korngröße gebracht, andererseits von mineralischen Bestandteilen befreit ist, wird sie verkokt, mit einem Gehalt von etwa 10% Feuchtigkeit oder etwas mehr. Unter 10% Feuchtigkeit herunterzugehen wird nicht erlaubt, weil die Belästigung der Nachbarschaft zu groß ist (siehe oben).

Wenn man von den Grundlagen der Teerfarbenindustrie redet, darf man natürlich die beiden wichtigsten Industrieländer, die außer Deutschland in Betracht kommen, England und Amerika, nicht vergessen, und es seien daher einige Zahlen angeführt, die zeigen, wie sich die Verhältnisse geändert haben, wobei auch auf frühere Zahlen verwiesen sei (siehe oben), aus denen u. a. hervorgeht, daß die Gewinnung der Nebenprodukte aus den Destillationskokereien in England bei weitem nicht so bedeutend ist, wie in Deutschland.

Man ist jahrelang von dem Gedanken beherrscht gewesen, daß es unmöglich sei, einen guten Hochofenkoks zu erzeugen unter gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte. Man war deshalb in Deutschland nicht imstande, aus den lediglich zu Zwecken der Leuchtgasbereitung destillierten Kohlen genügende Mengen von Teer und Teerprodukten zu gewinnen, sondern man sah sich in dieser Hinsicht auf den Bezug aus England angewiesen. Aber unter dem Druck der Verhältnisse infolge der dringenden Nachfrage hat sich gezeigt, daß es sehr wohl möglich sei, einen guten Hochofenkoks zu erzeugen und dabei die Nebenprodukte zu gewinnen. Seitdem diese Erkenntnis sich Bahn gebrochen hat, ist man in Deutschland ziemlich rasch zur Gewinnung der Nebenprodukte übergegangen.

Was die Verhältnisse in England anbelangt, so seien hier einige Zahlen mitgeteilt:

Im Jahre 1909 wurden auf Leuchtgas verkokt 15,2 Mill. t Kohlen. Sie lieferten 750 000 t Teer. Im selben Jahre wurden verkokt in Öfen mit Gewinnung der Nebenprodukte 4 Mill. t Kohlen, welche ergaben 180 000 t Teer. Außerdem wurden aus Hochöfen gewonnen 200 000 t Teer.

Das gibt für 1909 eine Gesamtausbeute an Teer von 1 100 000 t.

Nach anderen Angaben gestaltet sich die Erzeugung von Teer in England gegenwärtig etwa folgendermaßen:

Aus Gasanstalten werden gewonnen	830 000 t
Aus Kokereien	350 000 „
Aus Hochöfen	200 000 „
so daß nach dieser Angabe	1 380 000 t Teer

gewonnen wurden.

Erwähnt sei, daß die Erzeugung von Gas in England im Jahre 1909 insgesamt 5348 Mill. cbm betrug (einschl. Wassergas).

Zum Vergleich sei auf die Zahlen für Deutschland hingewiesen (siehe S. 10), aus denen hervorgeht, daß der Unterschied zwischen beiden Ländern hinsichtlich der Teererzeugung heute nicht mehr erheblich ist. Hierbei muß man berücksichtigen, daß durch die Gewinnung der Kohlenwasserstoffe, die in den Koksofengasen enthalten sind, Mengen von Benzol, Toluol, Xylol usw. erzielt werden, die weit über die im Teer enthaltenen Anteile hinausgehen. Es wird weiter unten noch ausführlich gezeigt werden, daß jene Kokereigase an Benzol, Toluol und Xylol etwa das Zehn- bis Zwölffache dessen enthalten, was im Teer enthalten ist. Ein Land, das also nicht nur Steinkohlenteer, sondern auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den Koksofengasen gewinnt, wird eine weit größere Produktion erzielen, als ein Land, das sich mit der Verarbeitung des Teers begnügt.

Wir haben aus verschiedenen Gründen Veranlassung, wenn wir allgemein von der Industrie sprechen, auch ein Land wie Amerika in Betracht zu ziehen. Und wir haben hierzu um so mehr Ursache, als Amerika ein Land ist, welches in gewisser Beziehung sehr günstige Vorbedingungen für eine Teerindustrie bietet, weil Amerika die größte Eisen- und Stahlindustrie hat und infolgedessen gezwungen ist, große Mengen Kohle zu verkoken, wobei Unmengen von Teer und Kohlenwasserstoffen leicht zu erzeugen sind. Und zwar liegen die Verhältnisse um so günstiger für Amerika, weil die Eisen- und Stahlindustrie an einzelnen Plätzen sehr dicht zusammengedrängt ist. Im Bezirke Pittsburg z. B. werden jährlich etwa 6 Mill. t Roheisen erzeugt und entsprechende Mengen Kohlen verkokt, wodurch eine Zentralisation des Teers und Gases leicht zu verwirklichen ist.

Die Bedürfnisse der amerikanischen Teerfarbenindustrie an Rohstoffen sind bisher nur in sehr bescheidenem Maße entwickelt. Aber wir werden nachher sehen, daß die Verarbeitung der Kokereigase in der

Weise geschieht, daß man zunächst Ammoniak und dann erst Benzol gewinnt. Die Nutzbarmachung des Ammoniaks würde sich also, weil die Ammoniakgewinnung vor der Benzolgewinnung liegt, sehr einfach gestalten. Infolgedessen ist für die amerikanischen Kokereien ein Anreiz gegeben, die Destillationsgase wenigstens auf das wertvolle Ammoniak auszubeuten. Wenn aber einmal der erste Schritt in dieser Richtung getan ist — um möglichst viel Ammoniak aus den Kokereigasen zu gewinnen — dann ist der zweite Schritt sehr leicht, und die Möglichkeit, auch größere Mengen Benzol und Homologe aus diesen Gasen zu erzeugen, wird weiterhin vielleicht auch den Anstoß dazu geben, die Teerfarbenindustrie mehr zu entwickeln.

Amerika verfügt tatsächlich bis jetzt bei weitem nicht über die Teerfarbenindustrie, deren wir uns in Deutschland erfreuen dürfen. Aber die wichtigsten materiellen Grundlagen sind gegeben: die Rohmaterialien.

Was zunächst die Teererzeugung anlangt, so ist sie allerdings nicht sehr beträchtlich. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika betrug die Teererzeugung aus Gasanstalten 1905: 167 770 t. Diese Zahl ist auch insofern interessant, als sie ohne weiteres erkennen läßt, eine verhältnismäßig wie geringe Rolle in den Vereinigten Staaten das Leuchtgas für die Gewinnung von Teer und Teerprodukten spielt.

England erzeugt (siehe oben) etwa $1^1/_2$ Mill. t, Deutschland etwa $1^1/_4$ Mill. t Teer.

Amerika hat im Verhältnis zu seiner Größe und der Zahl seiner Städte wenig Gasanstalten. Das liegt daran, daß man dort entweder das billige Naturgas zur Verfügung hat oder Elektrizität, die vielfach aus weiten Entfernungen in die Städte geleitet wird.

Wo sich die Eisenindustrie angesiedelt hat, da verfügt man in den enormen Anlagen, die auf einem verhältnismäßig kleinen Fleck viele Millionen t, entsprechend etwa der Hälfte des ganzen englischen Roheisens, erzeugen und ungeheure Mengen von Kohlen verbrauchen, über einen solchen Überschuß an Gas, daß die Destillationskokereien große Mengen davon abgeben könnten; das erklärt die verhältnismäßig niedrige Zahl für Teer aus Gasanstalten.

Aus Kokereien wurden im Jahre 1905 115 970 t, zusammen also 283 740 Mill. t Teer gewonnen. Im Jahre 1908 war diese Zahl schon gestiegen auf 455 700 t.

Im Jahre 1910 hatten die Vereinigten Staaten eine Erzeugung von 38 Mill. t Koks zu verzeichnen, also eine Erzeugung, die beinahe das Doppelte derjenigen von England beträgt. Dies hängt zusammen mit der raschen Entwicklung der amerikanischen Eisenindustrie. Jene 38 Mill. t Koks wurden erhalten aus ca. 57 Mill. t Kohle = 66% Ausbeute. Die Zahl ist bemerkenswert; sie ist nämlich etwas zu niedrig, niedriger als sie normalerweise sein sollte. Das hängt aber mit der Art der Verkokung zusammen. 82,88% des Koks stammt nämlich aus den sog. Bienenkorböfen, das heißt aus Öfen ohne Gewinnung der Nebenprodukte, und nur 17,12% aus Öfen mit Gewinnung der Nebenprodukte.

Die Zahl 17,12% für das Jahr 1910 ist demnach etwas größer als die Zahl 16% für das Jahr 1909. 1910 bedeutet also für Amerika wieder einen kleinen Fortschritt in der Gewinnung der Nebenprodukte.

Die Öfen mit Gewinnung von Nebenprodukten hatten eine Ausbeute an Koks von 75%. Das ist die Durchschnittszahl. Die entsprechende Zahl für die Bienenkorböfen ist 64,6%. Im Jahre 1910 wurden also 82,88% der Kohlen mit 64,6% Ausbeute verkokt und 17,12% mit 75% Ausbeute.

Bei der Verkokung kommt es natürlich auch sehr auf die Kohle an.

In Amerika wird vielfach die Kohle, wie sie aus den Bergwerken kommt, also ohne Aufbereitung, sofort auf die Koksöfen geschickt, und das erklärt natürlich auch die weniger guten Ausbeuten. Bei den Bienenkorböfen wird die erforderliche Hitze durch unmittelbare Verbrennung der Kohle selbst erzeugt, während die deutschen Koksöfen fast ausschließlich mittels des überschüssigen Gases geheizt werden, wobei das ganze Material verkokt wird, ohne daß die Kohle Nebenarbeit zu leisten hat; die verrichtet das abfallende Gas.

Es seien einige Zahlen über den Wert der in Amerika im Jahre 1910 erzeugten Kokerei-Nebenprodukte angeführt:

Wert der Nebenprodukte 8,48 Mill. Dollar = etwa 34 Mill. Mark. Der Koks, der dabei gewonnen wird, beträgt etwa 6,42 Mill. t im Werte von 24,79 Mill. Dollar = etwa 100 Mill. Mark.

Es ist sehr beachtlich, daß der Wert der Nebenprodukte demnach 25% der Gesamtsumme beträgt.

Diese Nebenprodukte im Werte von 34 Mill. Mark setzen sich zusammen aus 1. sog. „Surplus-Gas", das ist Gas, das nicht für eigenen Bedarf verbrannt zu werden braucht, sondern abgegeben werden kann, im Werte von etwa 13,6 Mill. Mark; 2. Teer im Werte von etwa 6,5 Mill. Mark und 3. Ammoniak in verschiedenen Formen: als Sulfat, als wasserfreies und als wässeriges Ammoniak, im Werte von etwa 16 Mill. Mark.

Der Teer tritt, wie man sieht, gegenüber dem Ammoniak sehr zurück, und darin liegt der Anreiz für Amerika, das Ammoniak, insbesondere für die Bedürfnisse seiner Landwirtschaft, zu gewinnen. Die Ammoniakgewinnung ist verhältnismäßig einfach, weil die Benzolgewinnung aus den Kokereigasen sich erst an die Ammoniakgewinnung anschließt, also unterbleiben kann, falls sie nicht lohnend genug erscheint.

3. Überblick über die Gewinnung des Teers und der Kokereigase.

Nach diesem allgemeinen Überblick über die Verhältnisse in den verschiedenen Industrieländern und über die Möglichkeiten, Teer und Teerprodukte zu gewinnen, sei in kurzen Zügen angegeben, wie sich die Verkokung und die Gewinnung der Nebenprodukte gestaltet.

Wie schon oben bemerkt, hat man lange Zeit sich durch Vorurteile abhalten lassen, die Kohle zu verkoken unter gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte. Man hat dann aber zunächst in Frankreich den

Versuch gemacht, die bei der Verkokung der Kohle abfallenden Nebenprodukte zu verwerten. Die Versuche haben sofort erkennen lassen, daß die bisherigen Vorurteile unzutreffend waren, und man ist dann in Deutschland gleichfalls zur Gewinnung der Nebenprodukte in großem Maßstabe übergegangen. Die zu diesem Zwecke erbauten Öfen knüpfen sich an verschiedene Namen, die hier nur kurz erwähnt sein mögen: Knab, Carvès und in Deutschland Hüssener, ferner Otto, Franz Brunck und Hoffmann. Otto und Hoffmann haben, vom Coppéeschen Ofen ausgehend, zusammen einen Ofen konstruiert, den man Hoffmann-Otto-Ofen nennt; auch Hilgenstock ist in diesem Zusammenhange zu erwähnen. In Amerika werden auch die Koppers-Öfen gebraucht, dann noch die von Smet und Solvay sowie von Didier.

In Deutschland bevorzugt man wohl den Hoffmann-Otto-Ofen. Die Kohle, die verkokt werden soll, wird in Deutschland sorgfältig aufbereitet, da sie im Bergwerk in einer zu wenig einheitlichen Form gewonnen wird, zum Teil in großen Brocken, zum Teil auch als grobes Pulver. In dieser Form ist die Kohle zur Erzeugung eines guten Kokses aber nicht brauchbar; sie wird daher in der auf S. 11 geschilderten Weise aufbereitet und gelangt alsdann in Türme, in denen sie aufbewahrt und zugleich getrocknet wird, bis zu etwa 11—12% Wassergehalt. Schließlich wird sie mit Stampfmaschinen in die Koksöfen eingestampft. Diese befinden sich, zu größeren Batterien vereinigt, dicht nebeneinander, und jeder Ofen, sobald der Koks gar ist, wird entleert, und zwar auf mechanischem Wege, mit Hilfe einer Koksausdrückmaschine. Der glühende Koks gelangt auf eine große Plattform vor dem Ofen und wird dort gelöscht; oder er wird auch in große Wagen hineingestürzt, von den Öfen weggefahren und an anderer Stelle mit Wasser bespritzt, so daß das Löschen rasch vorwärtsgeht. Es ist dies nötig, damit nicht durch Verbrennung von Koks Materialverluste entstehen.

Während der Destillation entweichen aus den Koksöfen durch besondere Kanäle die flüchtigen Produkte, Teer und Gas. Der Teer kondensiert sich in der Vorlage. Er hat dort zunächst eine Temperatur von etwa 250°. Von der Vorlage gelangt er dann in einen Sammelbehälter. Man beschickt die Vorlagen in der Regel mit einem Teer, den man durch Destillation von den leichtest flüchtigen Teilen befreit hat, damit der Teer sozusagen ein Lösungsmittel bilde für die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die sich in ihm verdichten sollen zu Flüssigkeit; und zwar müssen, damit diese leicht flüchtigen Teile nicht verloren gehen, die Vorlagen mit kaltem Teer beschickt werden.

Das Gas erleidet sehr mannigfaltige Schicksale, je nachdem, was man aus dem Gas gewinnen und wozu man es verwenden will.

Das Gas macht zunächst von der Vorlage, in der es sich vom Teer geschieden hat, einen mehr oder weniger großen Weg zu den Stellen, wo es weiter verarbeitet wird. Unterwegs ist Vorsorge getroffen, daß der sich bei weiterer Abkühlung kondensierende Teer Gelegenheit hat, sich abzuscheiden.

Das Gas wird zunächst mit Luft gekühlt, da man gefunden hat, daß es zweckmäßig ist, die heißen Gase nicht sofort durch Wasser, sondern vorerst allmählich durch Luft zu kühlen. Das geschieht in Zylindern, die konzentrisch gebaut sind, den sog. Ring-Luft-Kühlern. Innen, d. h. zwischen den beiden konzentrischen Zylinderwänden, strömt das Gas, außen befindet sich die Luft. Dann erst wird das Gas durch Wasser gekühlt, und zwar sind hier Zylinder in Gebrauch, die sog. Röhren-Wasser-Kühler, die parallel zur Achse von Wasserröhren durchsetzt sind. Diese Kühlung wirkt natürlich viel intensiver und hat zur Folge, daß sich in diesen Zylindern der noch im Gase enthaltene Teer zum größten Teile kondensiert, mit ihm aber gleichzeitig auch der Wasserdampf und vor allem das Ammoniak, von dem etwa $^3/_4$ der Gesamtmenge bereits in diesen Kühlern zur Abscheidung gelangt.

Hinter die Wasserkühler wird eine Maschine eingeschaltet, welche dazu dient, einerseits das Gas aus den Koksöfen abzusaugen, andererseits es weiter in die zur Gewinnung der Nebenprodukte erforderliche Apparatur zu drücken. Es ist dies der Kompressor.

Der Druck in der Gasleitung muß mittels derartiger Kompressoren sehr sorgfältig geregelt werden, damit nicht in den Koksöfen ein Unterdruck entsteht; es soll vielmehr in diesen Koksöfen ein ganz schwacher, durch die lebhafte Gasentwicklung bedingter Überdruck bestehen bleiben, so daß keine Luft von außen durch etwaige Öffnungen des Mauerwerks hineingesaugt wird. Andererseits müssen die Gase durch die Maschine weiterbefördert werden, wodurch (infolge Kompression) eine gewisse Erwärmung der Gase eintritt. Diese Wärme wird durch einen sog. Schlußkühler wieder entfernt. Also auf die Wasserkühler folgt der Kompressor, darauf der Schlußkühler und, um die letzten Anteile des Teeres zu entfernen, der Teerscheider nach Pélouze, dessen Wirksamkeit darauf zurückzuführen ist, daß die in den Gasen schwebenden feinsten Nebel durch mehrmaligen Anprall an feste Flächen zur Tropfenbildung veranlaßt werden. Es schließt sich nun an die Absorption des Ammoniaks durch Wasser (siehe unten) und das Auswaschen der Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol usw., mittels des sog. Waschöles. Das ist eine Teerfraktion, die zwischen 200—300° bis zu etwa 90% übergehen soll. Dieses Waschöl übernimmt gegenüber dem Benzol usw. dieselbe Rolle wie das Wasser gegenüber dem Ammoniak, und es wird auch die Gewinnung des Benzols in ähnlichen Skrubber-artigen Apparaten vorgenommen, wie diejenigen, welche dazu dienen, das Ammoniak mittels Wasser aus dem Gas zu entfernen. Das Auswaschen des Benzols durch das Waschöl geschieht nach dem sog. Gegenstromprinzip, d. h. Waschöl und Gas strömen sich entgegen, insofern als der letzte Apparat mit frischem Waschöl beschickt wird, während die benzolhaltigen Gase in den vordersten Apparat eintreten. Von dem letzten Wäscher gelangt das Waschöl in den vorletzten, wo die Gase schon mehr Benzol enthalten, und sodann sich stetig an Benzol anreichernd immer mehr nach vorn, wo die

Gase am reichhaltigsten an Benzol sind. Vermittels des Gegenstroms wird das Benzol nebst seinen Homologen in diesen Wäschern aus den Gasen ziemlich vollkommen ausgewaschen.

Es handelt sich nun darum, das Rohbenzol aus dem Waschöl wieder zu gewinnen, und das geschieht in der Weise, daß man Kolonnenapparate anwendet, in welchen durch Dampf das Rohbenzol ausgetrieben wird. Man benutzt zweckmäßig in bekannter Weise die Abwärme dieses Kolonnenapparates, um das mit Benzol beladene Waschöl vorzuwärmen. In diesen Vorwärmern werden andererseits die abziehenden Kondensate gekühlt. Es wird das sämtliche Rohbenzol aus dem Waschöl ausgetrieben und dann weiterhin fraktioniert, während das Waschöl, das nunmehr von seinem Gehalt an flüchtigen Kohlenwasserstoffen befreit ist, erneut zum Auswaschen des Gases benutzt wird. Allerdings tritt mit der Zeit eine Verunreinigung des Waschöles ein, so daß man es nicht unbegrenzt benutzen kann, denn die Gase enthalten außer den leichten Kohlenwasserstoffen immerhin auch schwere Anteile, die es notwendig machen, nach einiger Zeit eine Fraktionierung des Waschöles vorzunehmen.

Was die Zusammensetzung des Rohbenzols, wie es aus dem Waschöl gewonnen wird, anlangt, so erhält man beispielsweise:

Rohbenzol	59%	bis	100°
Toluol	11%	von	100—120°
Xylol	9%	„	122—150°
sog. Solventnaphtha	6%	„	150—180°
und Rückstand	15%.		

Das wäre das Ergebnis einer ganz rohen Fraktionierung, durch die zunächst das Rohbenzol in 5 Teile zerlegt wird.

Das Gas selbst ist durch das Auswaschen mit Waschöl von denjenigen Kohlenwasserstoffen, die für die Teerfarbenfabrikation wichtig sind, ziemlich vollkommen befreit und wird nun wieder zu den Koksöfen zurückgeleitet in dem Betrage, als dies erforderlich ist. In der Regel ist bei weitem nicht das ganze Gas zur Beheizung der Koksöfen erforderlich, es ergibt sich im Gegenteil ein mehr oder weniger beträchtlicher Überschuß an Gas, und über diesen Überschuß an Gas sei an dieser Stelle noch einiges gesagt, weil dieses Überschußgas (Surplusgas), wie es scheint, in Zukunft eine sehr große Rolle spielen wird.

Um eine Vorstellung zu geben, um welche Mengen es sich hierbei handelt, sei eine kleine Übersicht angeführt, die erkennen läßt, wie sich der Heizwert der Kohle bei der Destillation oder nach der Destillation verteilt, d. h. welche verschiedenen Produkte als Träger des Heizwertes der Kohle in Erscheinung treten.

Bei einer Koksausbeute von	60%	70%	85%
finden sich vom Heizwert im Koks	60%	68%	80%
im Teer	9%	6%	3%
im Gas	27%	23%	16%
in sonst. Produkten u. vor allen Dingen als Verlust	4%	3%	1%

Zum Heizen der Koksöfen werden etwa 10% des Heizwertes der Kohle benutzt, d. h. sie sind erforderlich zum Betrieb der Öfen. Hierfür kommt der Koks nicht in Betracht, der Teer auch nicht, wohl aber das Gas, das wir in erster Linie in Betracht zu ziehen haben als Quelle für die Heizung der Öfen; und in allen Fällen (siehe oben) beträgt der Heizwert der Gase mehr als 10%, so daß sich also je nach der Art der Kohle, die verkokt wurde, sehr beträchtliche Überschüsse ergeben, von 17, 13 und 6%.

Die Verkokung der Kohle durch die trockene Destillation ist ein Vorgang, der weder als exotherm noch als endotherm zu bezeichnen ist, d. h. damit sich die verschiedenen Substanzen aus der Steinkohle bilden, ist keine Energiezufuhr erforderlich. Jedoch müssen wir Energie in Form von Wärme aufwenden, um die Kohle auf die Temperatur zu bringen, die zum Vergasen erforderlich ist, und zwar werden nach den darüber vorliegenden Angaben verbraucht 3% zur Erzeugung des glühenden Kokses, 2,1% zum Erhitzen des Gases und des Teers, 1,8% gehen verloren durch die Abhitze, 6% gehen durch den Schornstein, falls nicht, wie jetzt üblich, Regeneratoren vorhanden sind, 3,1% sind Strahlungsverluste.

Der Aufwand von etwa 16% ohne und 10—12% mit Regeneratoren ist verhältnismäßig gering und macht es verständlich, daß man in neuerer Zeit nicht nur in den Vereinigten Staaten und England, sondern auch in Deutschland dazu übergegangen ist, die Städte, die in der Nähe großer Destillationskokereien liegen, mit diesem Überschußgas zu versehen. Es ist berechnet worden, daß die Zahl der Kubikmeter Gas, die jedes Jahr in Deutschland für diesen Zweck zur Verfügung stehen, etwa 2400 Mill. beträgt. In Deutschland beträgt die gesamte Erzeugung von Leuchtgas etwa 2000 Mill. cbm. Man sieht also, diese 2400 Mill. cbm Überschußgas stellen einen größeren Betrag dar als die 2000 Mill. cbm Gas, die wir in Gasanstalten erzeugen. Wir könnten also, theoretisch gesprochen, unsere sämtlichen Gasanstalten stillegen und an Stelle des in ihnen erzeugten Gases diese 2400 Mill. cbm Überschußgas benutzen. Man ist stellenweise dazu auch schon übergegangen, besonders im Rheinland, und zwar scheint sich diese Verwendung sehr rasch zu steigern. Im Jahre 1908 waren es nur 12 Mill. cbm, die in der Gegend von Essen-Ruhr usw. abgegeben wurden, im Jahre 1909 waren es bereits 25 Mill. cbm [1]).

Es wurden allein im Oberbergamtsbezirk Dortmund 1908 insgesamt etwa 1800 Mill. cbm Überschußgas erzeugt und, abgesehen von den eben erwähnten 25 Mill. cbm, auf andere Weise verwendet, entweder zum

[1]) Man hat auch vorgeschlagen, man solle die Stadt London in der Weise beleuchten und beheizen, daß man die Kohlen, statt sie nach London zu befördern und dort zu vergasen, an der Stelle, wo sie gefördert werden, die etwa 250 km von London entfernt ist, verkokt und das Überschußgas in vier Rohrleitungen unter hohem Druck nach London leitet. Der Vorschlag ist ernstlich gemacht und durchgerechnet worden, und der Versuch würde sich nach Ansicht der Sachverständigen auch lohnen. Der Selbstkostenpreis für 1 cbm des Gases sollte sich dabei auf 2—3 Pfg. stellen und der Verkaufspreis würde 12—13 Pfg. betragen.

Treiben von Gasmotoren oder zum Heizen von Dampfkesseln oder zum Beheizen von Teerblasen usw. Dieses Überschußgas steht also ebenso wie Kohle als Brennmaterial zur Verfügung, wird aber zurzeit nur zum kleinsten Teil an andere Konsumenten abgegeben[1]).

Unter den weiteren Vorschlägen, die gemacht wurden zur Nutzbarmachung der Gase, hat man auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß man, bei Verwendung in großen Entfernungen, das Gas z. B. in Gasmaschinen verbrennt und die dadurch gewinnbare elektrische Energie in der üblichen Weise unter Hochspannung weiterschickt.

Es bestehen also sehr weitgehende, aber wohl erwogene Pläne, um die Überschußgase in nutzbringender Weise zu verwerten, ein Umstand, der die Kokereien immer mehr veranlassen wird, die Nebenprodukte zu gewinnen, wie es jetzt schon bis zu 80% in Deutschland geschieht.

Alle diese Dinge wurden angeführt, um zu zeigen, wie die Grundlagen der Teerfarbenfabrikation sich gestalten und wie scheinbar fernliegende Umstände diese Industrie sehr eng berühren. Wer die Schwierigkeiten kennt, die in früheren Jahren z. B. durch Mangel an Benzol entstanden sind, der weiß, wie eng heute das Schicksal der Farbenindustrie mit den Kokereien und in letzter Linie also mit der Eisen- und Stahlindustrie verknüpft ist, nachdem die Leuchtgasindustrie als Quelle der Rohmaterialien an Bedeutung erheblich eingebüßt hat.

Es scheint um so mehr angezeigt, auf diese Beziehungen hinzuweisen, weil gerade heute gewisse Erscheinungen des Wirtschaftslebens den Techniker zwingen, darauf bedacht zu sein, wie er sich billige Rohmaterialien verschaffen kann. Er darf daher nicht nur fragen, wie und wo er seine Produkte absetzt, sondern auch ob er stets über die nötigen Ausgangsstoffe zu ihrer Erzeugung verfügt.

Es seien noch einige Worte hinzugefügt über das Schicksal des Ammoniaks, das wir nur flüchtig berührt haben. Das Auswaschen des Ammoniaks, nämlich der übrigen 25%, aus dem Gase — nachdem bereits etwa 75% sich in den Röhrenwasserkühlern in Form von Ammoniakwasser abgeschieden haben (siehe S. 16) — geschieht in Wäschern, die mit Wasser berieselt werden. Es sind meist Hordenwäscher, welche dazu dienen, das Wasser, welches von oben heruntertropft, zu verteilen, während das Gas unten eintritt und nach oben streicht.

Man verwendet in der Regel 3 Wäscher hintereinander, und man arbeitet auch hierbei wieder nach dem Gegenstromprinzip. Der letzte Wäscher wird mit frischem Wasser berieselt und nimmt die letzten Anteile des Ammoniakgases auf, der zweite Wäscher wird berieselt mit dem ammoniakhaltigen Wasser, welches aus dem letzten Wäscher abgelaufen ist und gleichzeitig mit dem Wasser, das sich aus den Wasserkühlern (siehe S. 16) niedergeschlagen hat und ebenfalls reichlich

[1]) Das Ideal von Siemens war, den Vergasungsprozeß der Kohlen in die Bergwerke hinein zu legen, die Kohlen also direkt an Ort und Stelle zu verkoken, die Abgase in der eben angegebenen Weise zu verwerten und den starken Auftrieb der spezifisch leichten Gase bei ihrer Versendung zu benutzen.

Ammoniak enthält. Das mit Ammoniak angereicherte Wasser, das aus dem zweiten Wäscher abläuft, wird nun auf den vordersten Wäscher geleitet. Dort tritt das ammoniakreiche Gas ein, so daß also der vorderste erste Wäscher das Ammoniak nur teilweise dem Gas entnimmt, der zweite Wäscher wieder einen Teil und der dritte den Rest.

Das so erhaltene 1 proz. Ammoniakwasser enthält natürlich außer Ammoniak auch noch flüchtige Säuren, die Ammoniaksalze zu geben vermögen, wie Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Das Ammoniak ist also nicht lediglich als freies Ammoniak, sondern zum Teil in Form von Ammoniaksalzen vorhanden. Aus diesem Ammoniakwasser gewinnt man das Ammoniak in Kolonnenapparaten. Man setzt in diesen Apparaten etwas Kalk zu, um die flüchtigen Säuren zu binden und das Ammoniak auszutreiben.

Die Kolonnenapparate beruhen auf ähnlichen Grundsätzen wie die, welche man zur Fraktionierung von Teerölen verwendet und bei der Spiritusfabrikation benutzt.

4. Die Zusammensetzung der Nebenprodukte und ihre Abhängigkeit von der Verkokungsart.

Nach diesem allgemeinen Überblick über die Arbeitsweise, deren sich die Technik bei der Gewinnung der Nebenprodukte bedient, dürfte es von Interesse sein, über die Zusammensetzung der einzelnen flüssigen und gasförmigen Produkte einiges zu erfahren, sowie über die Abhängigkeit der bei der Verkokung erzielten Produkte von der Art der Verkokung.

Man hatte, wie schon erwähnt, lange Zeit hindurch die ganz roh betriebene Verkokung der Kohle für metallurgische Zwecke in Bienenkorböfen ohne Gewinnung der Nebenprodukte und sogar unmittelbar in den Hochöfen. Aber selbst die heutigen Koksöfen sind unter sich von sehr verschiedener Bauart, und die Produkte, die aus der Kohle gewonnen werden, sind nach Menge und Beschaffenheit außerordentlich abhängig von der Art, wie verkokt wird. Vor allem spielen die Temperaturen eine sehr große Rolle, außerdem aber auch die Eigenschaften der Kohle (vgl. S. 7f.).

Was zunächst den Einfluß der Temperatur anlangt, so beginnt die Entgasung der Kohlen schon bei verhältnismäßig sehr niedrigen Temperaturen, etwa bei 2—300°, und sie ist beendigt bei Temperaturen von 3—400°, höchstens 500°. Aber um die Verkokung auch der innersten Teile innerhalb einer nicht zu langen Zeit zu vollenden, werden tatsächlich zum Schluß viel höhere Temperaturen angewendet, bis zu 1000, 1100, 1200° und darüber. Der Verlauf der Verkokung ist auch verschieden, je nachdem, ob sie in einem Kokereiofen oder in der Retorte einer Gasanstalt erfolgt. Im allgemeinen gehen die Gasanstalten in der Temperatur höher hinauf. Das hat aber einen erheblichen Einfluß auf die Zusammensetzung der Destillate. Die Kohle ist ein Stoff, der die Wärme schlecht leitet. Infolgedessen schreitet die Verkokung ver-

hältnismäßig langsam von außen nach innen zum Kern der Füllung vor. Der Zustand, in dem sich die Kohle in den verschiedenen Ofenzonen befindet, ist daher außerordentlich verschieden; außen bereits weitgehende Verkokung, innen noch Kohle, die kaum anfängt, Gas zu liefern. Die Gase, die sich in den inneren Zonen entwickeln, müssen aber nach außen entweichen und dabei Schichten durchstreichen, die bereits auf hohe Temperaturen, 1000, 1100, 1200°, erhitzt sind. Diese Gase sind aber durchaus nicht unempfindlich gegen hohe Temperaturen. Es treten also starke örtliche Zersetzungen ein. Die Gase, die sich bei geringeren Temperaturen bilden, enthalten auch Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. Streichen diese durch die glühenden Koksschichten hindurch, so werden sie einer Zersetzungen unterworfen, die eine Umwandlung der aliphatischen in aromatische Stoffe bewirkt, wobei in reichlichen Mengen Wasserstoff frei wird, der eine sehr große Rolle in diesen Gasen spielt, weniger natürlich als ein Bestandteil, der dem Gase die Leuchtkraft, denn vielmehr als ein solcher, der dem Gase die Heizkraft verleiht.

Also je nachdem wie sich die Verkokung gestaltet, ob man rasch oder langsam die höheren Temperaturen erreicht, erhält man verschiedenes Gas, verschiedenen Teer, verschiedenen Koks. Würde man z. B. die Verkokung derart betreiben, daß man die Temperatur sehr langsam steigert, so würde man einen viel geringeren Teil der Gase zersetzen, sie also mehr in primärem Zustande erhalten, während, wenn man sehr rasch die äußere Schicht hohen Temperaturen aussetzt, man die Gase zwingt, gleichfalls diese Temperaturen anzunehmen und sich dem Zersetzungsprozeß zu unterwerfen.

Auch die Form, welche der Ofen hat, übt einen großen Einfluß auf die Zusammensetzung der Gase aus. Während z. B. eine kugelförmige Gestalt der Öfen insofern ungünstig für die Gase sein würde, als diese gezwungen wären, die konzentrischen heißen Zonen auf ziemlich lange Strecken zu durchwandern, würde bei einem ganz flachen Ofen die Schicht, welche die Gase zu durchstreichen haben, sehr dünn sein, also nicht ausreichen, um eine vollkommene pyrogene Zersetzung herbeizuführen.

Außer Wasserstoff scheidet sich bei hohen Temperaturen auch Kohlenstoff ab. Man kann also auch die Koksausbeute innerhalb gewisser Grenzen regeln, indem man entweder durch hohe Temperaturen eine starke Zersetzung herbeiführt, oder durch vorsichtiges, langsames Heizen dem Gase Gelegenheit gibt, unzersetzt zu entweichen ohne Kohlenstoff abzuscheiden. Das Ergebnis der Destillation hängt also u. a. ab von der Höhe der Temperatur, von der Schnelligkeit der Temperatursteigerung, von der Form des Ofens, von dem Material der Kohle und schließlich auch von der Stellung der Retorte, ob senkrecht, schräg oder wagrecht.

Hinzuzufügen ist, daß auch das Schicksal des Ammoniaks sehr wesentlich abhängt von denselben Faktoren. Die Entwicklung des Ammoniaks vollzieht sich zwischen 500 und 700°. Aber das Ammoniak ist ebenso wie die Kohlenwasserstoffe bei höheren Temperaturen der Zer-

setzung unterworfen; bei vollkommener Zerlegung des Ammoniaks bilden sich Stickstoff und Wasserstoff:

$$2\,NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3\,H_2.$$

Nachdem wir die Faktoren kennen gelernt haben, welche die Ausbeute und Beschaffenheit der bei der Verkokung von Kohle entstehenden Produkte beeinflussen, seien zunächst einige Zahlen angegeben, die erkennen lassen, daß bei der Destillation von Kohle, je nach deren Beschaffenheit, sehr bemerkenswerte Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung der Endprodukte hervortreten.

Es ist Kohle in Koksöfen destilliert worden einerseits auf Zeche Matthias Stinnes, andererseits auf Zeche Deutschland.

Es wurden erhalten: Koks 75,43% und 85,38%. Ersteres ist eine normale, letzteres eine verhältnismäßig sehr hohe Ausbeute.

Flüchtige Bestandteile ergaben sich zu 24,57% im einen und zu 14,62% im anderen Falle.

Diese flüchtigen Bestandteile setzten sich zusammen aus:

1. Teer . . . . . 2,49% bzw. 1,12%
2. Wasser . . . . . 6,21% „ 2,57%

(Diese Zahlen 6,21 und 2,57 deuten schon an, daß in dem einen Falle eine etwas feuchte Kohle und im anderen eine verhältnismäßig trockene Kohle angewendet wurde, die sich übrigens schon der Magerkohle näherte.) Weiter ergab sich:

3. CO_2 . . . . . 1,46% bzw. 0,67%
4. H_2S . . . . . 0,31% „ 0,2%
5. NH_3 (als 100proz. Ammoniak berechnet) 0,386% „ 0,341%
6. Rohbenzol . . . . . 1,27% „ 0,54%
7. Gas (hier ist offenbar Gas, befreit einerseits von Ammoniak, andererseits von Benzol, gemeint) 12,444% = 29,82 cbm bzw. 9,179% = 29,67 cbm.

Man sieht, die Menge der Gase, in Volumen ausgedrückt, ist ungefähr gleich, dagegen sind sie ihrem absoluten Gewicht nach sehr verschieden, so daß sich ohne weiteres sehr verschiedene spezifische Gewichte ergeben.

Die beiden Gase setzen sich in der folgenden Weise zusammen:

Schwere Kohlenwasserstoffe	Vol.-%	4,6	bzw.	1,7
Kohlenoxyd (CO)	„	7,1	„	3,9
Wasserstoff (H_2) (entscheidend für das spezifische Gewicht)	„	51,4	„	65,3
Methan (CH_4)	„	34,7	„	26,8
Stickstoff (N_2) (derselbe stammt einerseits aus der Kohle, andererseits aus den geringen Mengen Luft, die teils in der Kohle enthalten sind, teils sich später den Kokereigasen beimischen, denn absolut dicht sind die Kammern und Leitungen nicht)	„	2,2	„	2,3

Bezüglich der einzelnen in der Tabelle angeführten Bestandteile ist noch folgendes zu bemerken:

Der Teer ist bestimmt als Rohteer, der noch nicht destilliert ist, während das Rohbenzol, das oben angeführt ist, offenbar dem Gase entnommen ist. Wenn man also die gesamte Gewinnung von Rohbenzol wissen will, so muß man auch den Gehalt des Teers an Rohbenzol noch berücksichtigen (siehe unten).

Die Kohlensäure ist offenbar bestimmt, nachdem man das Ammoniumkarbonat durch Kalk zerlegt hat.

Das Wasser wird nicht als solches, sondern in Form wässerigen Ammoniaks erhalten (siehe S. 16). Das Ammoniak ist aber zu seiner quantitativen Ermittlung sowohl aus dem Gaswasser, als aus dem Gas bestimmt worden, also als Gesamtammoniak.

Die Ausbeute an Ammoniak beträgt 0,386% und 0,341%, also im Durchschnitt etwa 0,363%. Wenn man das Gesamtammoniak in schwefelsaures Ammoniak überführen wollte, würde man erhalten 1,45 kg schwefelsaures Ammoniak aus 100 kg Kohle. Im Durchschnitt beträgt die Ausbeute an schwefelsaurem Ammoniak 1,2% bei sorgfältiger Arbeit. Die gewöhnliche Ausbeute ist vielfach aber geringer, etwa 1%. Da der Stickstoffgehalt der Kohle im Durchschnitt 1% beträgt, müßte man bei quantitativer Ausbeute etwa 4% Ammonsulfat erhalten.

Mit Rohbenzol ist in obiger Tabelle ein Produkt gemeint, das Toluol, Xylol und Solventnaphtha enthält. Die Ausbeute an Rohbenzol würde betragen, wenn man den Gehalt des Teers an Benzol mit berücksichtigt, etwa 1,35%, während die Ausbeute an mehr oder minder reinem Benzol im Durchschnitt 0,8% beträgt.

Nach allgemeiner Annahme ergeben sich etwa die folgenden Durchschnittswerte für die Ausbeute aus 100 kg Kohle:

Koks	70%
Teer.	3,5%
Ammonsulfat	1,2%

Die durchschnittliche Ausbeute an Teer beträgt in Westfalen, wo ungefähr die Hälfte der gesamten deutschen Kohle verkokt wird, 2,8% bei Kokereien, während sie sich bei Gasanstalten im Durchschnitt auf 5% beläuft.

Es seien nun noch einige Zahlen angeführt, die erkennen lassen, wie ungleich das Benzol verteilt ist einerseits im Teer, andererseits im Gas.

Bunte hat Versuche gemacht über die Gewinnung von Benzol, vor allem aus den Kokereigasen.

100 kg Kohle lieferten: Gas 30 cbm = 17,04 kg, Teer 5 kg, Gaswasser 11 kg.

In den 5 kg Teer waren enthalten: Benzol 50 g, Toluol 40 g, Summa 90 g. Dagegen in den 17,04 kg Gas: Benzol 938 g, Toluol 312 g, Summa 1250 g. Im ganzen wurden demnach erhalten aus 100 kg Kohle: 1,340 kg Benzol + Toluol.

Man sieht also, der Gehalt des Teers an Benzol + Toluol ist nicht einmal der 10. Teil von dem des Gases. Es sind das äußerst wichtige Zahlen, die es verständlich machen, wie leicht man die Benzolausbeute steigern konnte, indem man den naheliegenden Schritt tat, das Benzol aus den Kokereigasen zu gewinnen.

Die von Bunte erhaltene Ausbeute an Benzol + Toluol von 1,34% ist allerdings besonders günstig. Sie setzt sich zusammen aus der Ausbeute an Benzol von 0,988% und an Toluol von 0,352%.

In den 5 kg Teer finden sich ferner noch: Naphthalin 300 g, Phenol 70 g, Anthrazen 20 g.

Von Interesse ist es, festzustellen, zu welchen Zwecken das Benzol heute verwendet wird. Es ist das deshalb von Bedeutung, weil man aus den nachfolgenden Zahlen ersehen kann, daß die Teerfarbenfabriken heute nicht mehr die Hauptabnehmer des Benzols sind, wie dies früher der Fall war. Die Gefahr, daß Benzol für jene einmal knapp wird, ist daher nicht ganz von der Hand zu weisen. Jedenfalls ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß durch die Verwendung des Benzols zu Motorzwecken der Preis eine gewisse Höhe behalten wird.

Im Jahre 1910 wurde Benzol geliefert an Teerfarbenfabriken im Betrage von 32 300 t; an Gasanstalten zum Karburieren von Gasen, die an sich nicht die genügende Leuchtkraft besitzen, 928 t; an Motorenbesitzer 33 322 t; für andere Zwecke 1240 t.

Als spezifisches Gewicht wird angegeben für Gasteer 1,2 und mehr, für Koksofenteer 1,5—1,2. Im allgemeinen ist also der Koksofenteer etwas dünner bzw. leichter wie der Gasteer. Das hängt, abgesehen von der Kohle, vor allem von der Art der Teergewinnung und dann vor allem auch davon ab, mit welchen Temperaturen man die Gase durch den Teer hindurchstreichen läßt. Je nach der höheren oder niederen Temperatur der Teervorlagen geht mehr oder weniger von den leichtflüchtigen Bestandteilen mit in das Gas über.

Die Menge der Destillate beträgt bei der Verarbeitung von Gasteer etwa 32—35%, bei Koksofenteer 38—42%.

Der Gasteer enthält demnach etwas weniger an flüchtigen Bestandteilen als der Koksofenteer; außerdem enthält er in der Regel mehr freien Kohlenstoff.

Als Durchschnittswerte werden die folgenden Zahlen angegeben. 100 kg Rohteer liefern bei der Destillation:

Teerwasser (ammoniakhaltig)	4 kg
Leichtöl	2 „
Mittelöl	10 „
Schweröl	12 „
Anthrazenöl	15 „
Pech	55 „

Welchen Schwankungen übrigens die Zusammensetzung der Teere verschiedener Herkunft unterliegt, geht aus folgender Übersicht hervor.

Gasteer (destilliert) lieferte:

Herrührend aus:	Destillat	Pech	Wasser
1. Schlesien	41,3%	55,1%	3,0%
2. Sachsen	41,8 „	55,2 „	4,0 „
3. England	36,7 „	55,9 „	3,1 „
4. Saarbrücken	35,0 „	59,4 „	4,1 „
5. Ruhrbezirk	39,5 „	56,4 „	2,7 „

Das Pech ist natürlich sehr verschieden; seine Bewertung hängt davon ab, ob es viel freien Kohlenstoff enthält oder nicht.

Die Zusammensetzung der Destillate war die folgende bei Teer aus:

	Leichtöl	Mittelöl	Schweröl	Anthrazenöl
1. Schlesien . . .	2,1%	12,0%	9,2 %	18,0%
2. Sachsen	2,5 „	12,9 „	11,2 „	15,2 „
3. England	3,3 „	9,4 „	7,0 „	17,0 „
4. Saarbrücken . .	3,8 „	10,8 „	8,6 „	12,1 „
5. Ruhrbezirk . .	1,4 „	3,5 „	9,9 „	24,7 „

Man sieht, daß von einer bestimmten Zusammensetzung des Teers gar nicht die Rede sein kann. Aber aus den angeführten Zahlen geht hervor, daß, wenn auch gewisse Schwankungen vorhanden sind, man doch von annähernden Durchschnittswerten reden kann, wobei übrigens auch die Art der Destillation großen Einfluß auf die Beschaffenheit der Produkte ausübt.

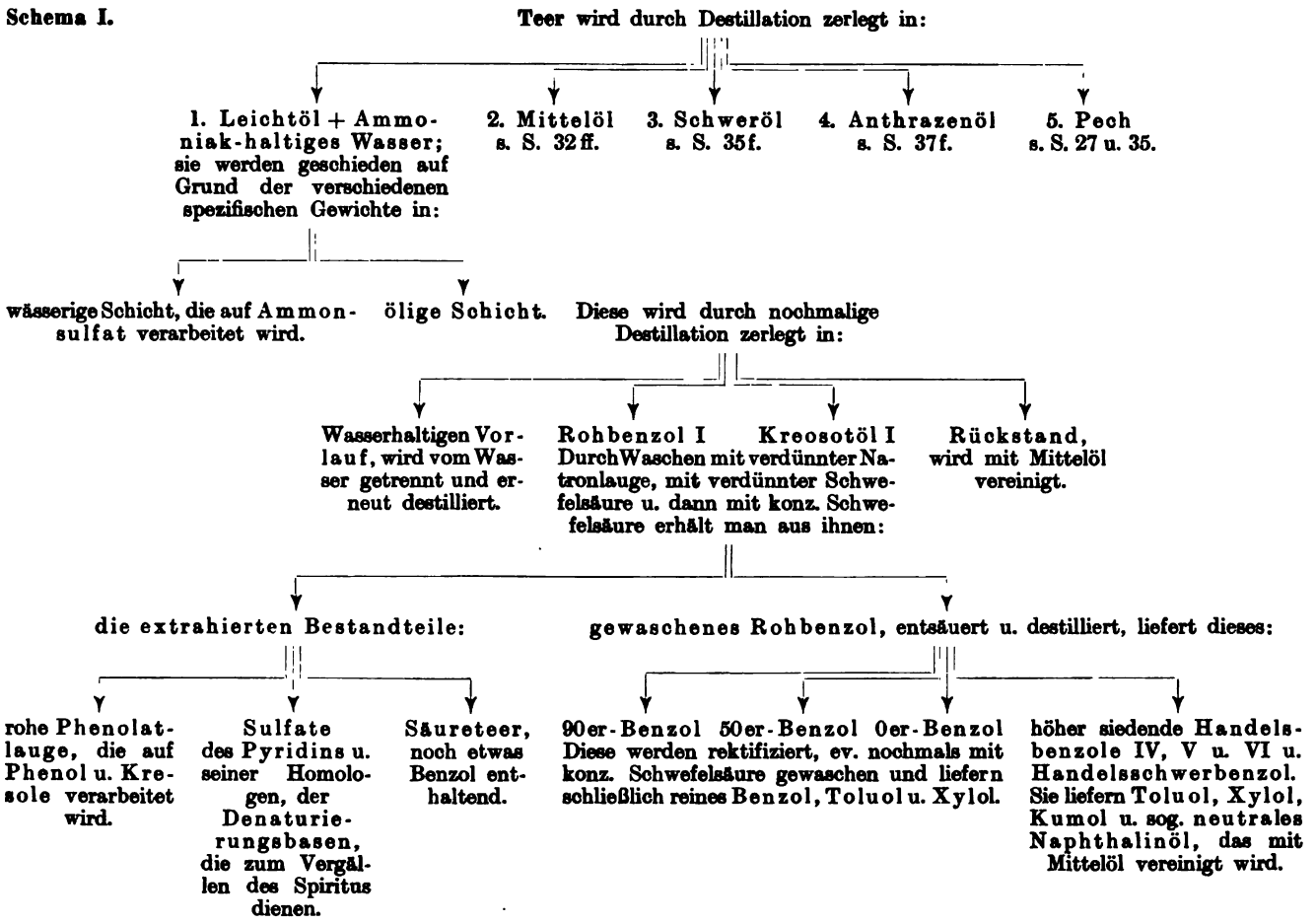
5. Die Teerdestillation und die Verarbeitung der Fraktionen (Leichtöl, Mittelöl, Schweröl, Anthrazenöl und Pech).

Zum Verständnis der nachfolgenden Darlegungen sei verwiesen auf die Übersicht auf S. 26 (Schema I). In den Mittelpunkt dieses ganzen Schemas ist gestellt der Teer, der sowohl durch mechanische wie chemische Mittel in die einzelnen, in mehr oder minder reinem Zustande zu gewinnenden Bestandteile zerlegt wird.

Was die Verarbeitung des Teeres behufs Gewinnung dieser einzelnen Bestandteile anlangt, so kommt als wichtigste Operation zunächst die sog. fraktionierte Destillation in Betracht, welche beruht auf der Verschiedenheit der Siedepunkte bzw. der Dampfdrucke der im Teer vorhandenen Bestandteile. Beim Erhitzen eines Gemisches von Verbindungen, die verschiedene Siedepunkte besitzen, gehen im allgemeinen ja die leichtest flüchtigen Bestandteile zuerst über. Nur ist es bekanntlich nicht möglich, selbst nicht bei noch so langsamer Destillation, in einfachen Gefäßen durch bloßes vorsichtiges Erhitzen die vollkommene Zerlegung eines Gemisches in seine Bestandteile herbeizuführen. Dazu sind einerseits komplizierte Vorrichtungen nötig und andererseits eine mehrmalige Destillation.

Durch die fraktionierte Destillation zerlegt man den Teer, mehr oder minder willkürlich, zunächst in fünf Bestandteile, in das

Schema I.


Teer wird durch Destillation zerlegt in:
1. Leichtöl + Ammoniak-haltiges Wasser; sie werden geschieden auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte in:
2. Mittelöl s. S. 32ff.
3. Schweröl s. S. 35f.
4. Anthrazenöl s. S. 37f.
5. Pech s. S. 27 u. 35.
wässerige Schicht, die auf Ammonsulfat verarbeitet wird.
ölige Schicht.
Diese wird durch nochmalige Destillation zerlegt in:
Wasserhaltigen Vorlauf, wird vom Wasser getrennt und erneut destilliert.
Rohbenzol I Durch Waschen mit verdünnter Natronlauge, mit verdünnter Schwefelsäure u. dann mit konz. Schwefelsäure erhält man aus ihnen:
Kreosotöl I
Rückstand, wird mit Mittelöl vereinigt.
die extrahierten Bestandteile:
gewaschenes Rohbenzol, entsäuert u. destilliert, liefert dieses:
rohe Phenolatlauge, die auf Phenol u. Kresole verarbeitet wird.
Sulfate des Pyridins u. seiner Homologen, der Denaturierungsbasen, die zum Vergällen des Spiritus dienen.
Säureteer, noch etwas Benzol enthaltend.
90er-Benzol 50er-Benzol 0er-Benzol Diese werden rektifiziert, ev. nochmals mit konz. Schwefelsäure gewaschen und liefern schließlich reines Benzol, Toluol u. Xylol.
höher siedende Handelsbenzole IV, V u. VI u. Handelsschwerbenzol. Sie liefern Toluol, Xylol, Kumol u. sog. neutrales Naphthalinöl, das mit Mittelöl vereinigt wird.

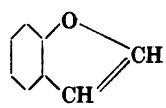
Leichtöl, das Mittelöl, das Schweröl, das Anthrazenöl und das in der Retorte zurückbleibende Pech, dessen Menge (vgl. oben) etwa 55% beträgt. Man hat früher noch weiter destilliert, hat also, wenigstens teilweise, auch die Anteile noch abdestilliert, die im Pech enthalten sind; aber das führte zu einer sehr starken Verkokung des Rückstandes, der sich unter diesen Umständen nur sehr schwer aus den Teerblasen entfernen läßt. Heute wird in der Regel nur bis auf Pech destilliert, d. h. so lange, bis im Destillationsgefäß (Blase) ein Produkt zurückbleibt, das bei etwa 100° schmilzt oder fest wird, das sog. Hartpech, das nach beendigter Destillation flüssig genug ist, um durch einfache Öffnung des Abflußhahnes mit Leichtigkeit aus der Blase entfernt werden zu können.

Was das Leichtöl, den leichtest siedenden Anteil des Teeres, anbelangt, so geht gleichzeitig mit ihm Wasser über, welches reichlich Ammoniak enthält, und außerdem, an dieses gebunden, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Das Leichtöl wird vom ammoniakhaltigen Wasser getrennt und nun nochmals destilliert. Dadurch wird es zerlegt in einen wasserhaltigen Vorlauf, Rohbenzol I, Kreosotöl und Rückstand.

Die Rohbenzole enthalten außer den Kohlenwasserstoffen u. a. saure Bestandteile, die man als Karbolsäure, Kresole usw. bezeichnet. Diese sauren Bestandteile werden mittels Natronlauge (vom spez. Gew. 1,1, enthaltend etwa 10% NaOH, so daß 1000 ccm Lauge etwa 250 g des sauren Öles binden) ausgewaschen unter Anwendung eines Überschusses an Natronlauge von etwa 10%. Man macht hierbei in der Regel Gebrauch von der unterschiedlichen Affinität der aromatischen Phenole gegenüber Natronlauge, indem man von der durch Vorversuche ermittelten Laugenmenge zunächst nur einen Teil auf das zu waschende Öl einwirken läßt. Hierbei wird vorwiegend das Phenol selbst an Natron gebunden, bei Wiederholung der Operation folgen die Kresole.

Nach der Wäsche mit Natronlauge wird das Rohbenzol mit verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,3 gewaschen. Diese verdünnte Schwefelsäure zieht aus dem Rohbenzol die Pyridinbasen, d. h. vorwiegend Pyridin und seine Homologen, aus. Danach folgt die Wäsche mit konzentrierter Schwefelsäure, und zwar nimmt man, da vorher mit der stark wässerigen Schwefelsäure gewaschen worden ist, zum Vortrocknen eine Schwefelsäure von etwa 60° Bé. Daran schließt sich das Waschen mit einer Schwefelsäure von 66° Bé.

Die konzentrierte Schwefelsäure bewirkt eine Verharzung der ungesättigten Verbindungen, und zwar vollzieht sich diese Verharzung insbesondere am Kumaron, einer sauerstoffhaltigen Verbindung von der Konstitution:



(siehe S. 53) Diese Verbindung erleidet unter der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure eine Veränderung, offenbar eine Polymerisation,

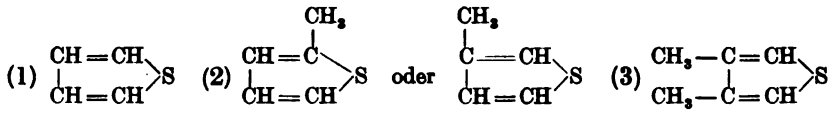
die durch die Äthylenbindung ermöglicht wird und die sich vor allem durch eine wesentliche Erhöhung des Siedepunktes leicht zu erkennen gibt. Man gewinnt auf diese Weise bei richtiger Bemessung der konzentrierten Schwefelsäure aus dem Gemisch der ungesättigten Verbindungen das sog. Kumaronharz, das als billiger Ersatz für natürlich vorkommende Harze, wie Schellack usw., dienen kann.

Außerdem aber sind im Benzol noch andere ungesättigte Verbindungen enthalten, welche unter der Einwirkung der Schwefelsäure in Schwefelsäureester überzugehen vermögen, in analoger Weise wie z. B. Äthylen selbst sich unter geeigneten Bedingungen in den Schwefelsäureester des Äthylalkohols überführen läßt:

$$CH_2 = CH_2 + H—O \cdot SO_3H \rightarrow CH_3—CH_2 \cdot O \cdot SO_3H .$$

Derartige Ester lösen sich in der überschüssigen konzentrierten Schwefelsäure und werden so aus dem Benzol entfernt.

Eine wichtige Rolle spielen noch gewisse schwefelhaltige Verbindungen, die vor allem aus dem Rohbenzol zu entfernen sind, wie z. B. das Thiophen (1), die Thiotolene (2), die Thioxene (3) usw. (siehe



S. 53f.), die unter der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure gleichfalls der Verharzung anheimfallen und in den sog. Säureteer übergehen.

Man trennt das gewaschene Öl von der stark gefärbten Schwefelsäure, dem Säureteer, und destilliert nun dieses gewaschene Öl nach dem Entsäuern mittels Wasser und Natronlauge, wenn man das Kumaronharz gewinnen will, in einer Blase, in der das Kumaronharz als schwerflüchtige Substanz zurückbleibt, während das leichte Benzol überdestilliert.

Das gewaschene Rohbenzol gibt bei der Destillation zwei Fraktionen: Benzol und Rückstand. Das Benzol wird dann durch weitere Destillation zunächst wieder zerlegt in 90er-Benzol, 50er-Benzol und Nuller-Benzol[1]).

Das 90er-Benzol wird durch Destillation auf reines Benzol verarbeitet, das 50er-Benzol wird durch Fraktionierung zerlegt in reines Ben-

[1]) Unter 90er-Benzol versteht man ein Benzol, das bei der Destillation bis zur Temperatur 100° 90% Destillat liefert; destilliert man also 100 kg 90er-Benzol und treibt die Temperatur allmählich bis auf 100°, so gehen bis 100° 90% über. Das hierbei erhaltene Destillat ist natürlich noch nicht reines Benzol; sondern es enthält noch reichlich Toluol.

50er-Benzol heißt: das Benzol gibt, wenn man bis zu 100° erhitzt, 50% Destillat.

Nuller-Benzol (0er-Benzol) ist ein Benzol, welches, bis auf 100° erhitzt, kein Destillat gibt, sondern erst bei Temperaturen über 100° siedet. Es enthält demnach nur geringe Mengen von Benzol selbst, dagegen die höheren Homologen (Toluol, Xylole usw.).

zol, 90er-Benzol und Toluol; in ähnlicher Weise wird das Nuller-Benzol in seine Bestandteile, Benzol, Toluol, Xylol, Solventnaphtha usw., geschieden.

Das Kreosotöl (siehe S. 26), das reich ist an sauren Ölen, wird in derselben Weise wie das Rohbenzol I mit Natronlauge gewaschen, um die sauren Bestandteile zu entfernen. Es wird dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, behufs Gewinnung der Pyridinbasen, und schließlich mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, um eine Verharzung der Verunreinigungen herbeizuführen, die in der konzentrierten Schwefelsäure gelöst bleiben.

Zur Charakteristik der verschiedenen benzolhaltigen Teerölfraktionen sei kurz noch folgendes angeführt:

Leichtöl, spez. Gew. 0,925, 90% desselben gehen über zwischen 90—205°. Durch Destillation erhält man aus ihm ein Leichtbenzol, spez. Gew. 0,88; 90% desselben gehen über zwischen 80—140°; ein Schwerbenzol, spez. Gew. 0,925; 90% desselben gehen über zwischen 120—190°; und ein Karbolöl, spez. Gew. 1,0.

Aus diesen verschiedenen Fraktionen: Leichtbenzol, Schwerbenzol, und aus Fraktionen, die dem Mittelöl entstammen, werden durch weitere Destillation verschiedene Arten Rohbenzol erhalten, die man bezeichnet als Rohbenzol I, Rohbenzol II, Rohbenzol III, Rohbenzol IV, mit den spezifischen Gewichten: 0,885; 0,876; 0,869; 0,88 und von denen übergehen 90% zwischen 80—110°, 90—125°, 100—135° und 110—160°.

Es ist selbstverständlich, daß diese Zahlen keine absolute Bedeutung haben, sondern nur Annäherungswerte darstellen, die von der Beschaffenheit des Teeres abhängen. Infolgedessen werden sich auch die gleichnamigen Fraktionen, die man erhält, unterscheiden je nach dem Teer, der verwendet wurde.

Nachdem die Rohbenzole mit Natronlauge und Schwefelsäure (verdünnter und konzentrierter) gewaschen und dann wieder destilliert sind, erhält man zum Schluß Zwischenprodukte, die man bezeichnet als:

Handelsbenzol I	= 90er-Benzol	(s. S. 30)	mit dem	spez.	Gew.	0,882
„ II	= 50er- „	(s. S. 30)	„	„	„	0,876
„ III	= Nuller- „	(s. S. 30)	„	„	„	0,871
„ IV	. . . . .		„	„	„	0,875
„ V	. . . . .		„	„	„	0,878
„ VI	oder Solventnaphtha . .		„	„	„	0,900
Handelsschwerbenzol	. . . . .		„	„	„	0,935

Die spezifischen Gewichte spielen bei diesen Ölen, ebenso wie bei den Petroleumdestillaten, eine sehr wichtige Rolle, sowohl bei der Gewinnung (Fraktionierung) als auch im Handel. Unterwirft man die eben genannten Fraktionen der Destillation, so gehen 90% von der Gesamtmenge über:

bei	Handelsbenzol I	zwischen	80—100°
„	„ II	„	85—120°
„	„ III	„	100—120°
„	„ IV	„	120—145°
„	„ V	„	130—160°
„	„ VI	„	145—175°
„	Handelsschwerbenzol	„	160—190°

Wir haben in den beiden Tabellen eine wichtige Charakteristik dieser verschiedenen Fraktionen nach spezifischen Gewichten und Siedegrenzen, letztere allerdings angegeben nur für 90% der Gesamtmenge. Selbstverständlich würden die angeführten oberen Grenzen, wenn vollkommen ausdestilliert würde, teilweise erheblich höher liegen.

Was die spezifischen Gewichte der reinen Bestandteile, die in den Handelsbenzolen enthalten sind, anlangt, so wird folgendes angegeben:

Benzol hat bei 0°	das spezifische	Gewicht	0,899
bei 20°	„	„	0,8799
Toluol hat bei 13,25°	„	„	0,8708
Von den Xylolen hat o-Xylol bei 0°	„	„	0,8932
m-Xylol bei 0°	„	„	0,8812
p-Xylol bei 0°	„	„	0,8801

Bemerkenswert ist, daß dem Toluol ein geringeres spezifisches Gewicht zukommt als dem Benzol, und das macht es verständlich, daß gewisse höher siedende Fraktionen des Handelsbenzols ein geringeres spezifisches Gewicht besitzen, wie die niedrigeren; so haben z. B. die Handelsbenzole II, III und IV ein geringeres spezifisches Gewicht als Handelsbenzol I (siehe oben).

Aus der nachstehenden Tabelle läßt sich erkennen, welche Komponenten und in welchen Mengen sie in diesen Handelsbenzolen enthalten sind. In Betracht kommen folgende:

	H.-B. I	II	III	IV	V	VI	S.B.[1])
Benzol	84%	43%	15%	0%	—%	—%	—%
Toluol	13„	46„	75„	25„	5„	—„	—„
Xylol	3„	11„	10„	70„	70„	35„	5„
Kumol	—„	—„	—„	5„	25„	60„	80„
Neutrales Naphthalinöl[2])	—„	—„	—„	—„	—„	5„	15„

Man sieht also, das Handelsbenzol III mit seinem spezifischen Gewicht 0,876 hat den höchsten Gehalt an Toluol. Da das reine Toluol in der Regel teurer ist wie reines Benzol, so wird das Handelsbenzol III leicht einen höheren Wert besitzen wie das Handelsbenzol I.

---

[1]) S. B. = Handels-Schwerbenzol.

[2]) Neutrales Naphthalinöl ist eine Bezeichnung, die den Rückstand angeben soll.

Über die Art und Weise, wie man die Prüfung der Handelsbenzole und der anderen Teerdestillate vornimmt, werden einige genauere Angaben noch folgen, sofern es sich um die Untersuchung der in mehr oder minder reinem Zustande verkauften Komponenten Benzol, Toluol, Naphthalin und Anthrazen handelt (siehe S. 56ff.). Was die anderen Fraktionen, die gewonnen und gehandelt werden, anlangt, so werden auch sie natürlich untersucht, vor allem werden die Siedegrenzen festgestellt. Das geschieht in Apparaten von ganz bestimmter Form und Größe, weil ja diese Fraktionen je nach der Form und Größe des Gefäßes, aus dem sie destilliert werden, und ferner je nachdem wie rasch man destilliert oder wieviel Material man einfüllt, ganz verschiedene Ergebnisse liefern. Es kommt sogar darauf an, wie das Entbindungsrohr und der Kühler beschaffen sind, oder aus welchem Material das Gefäß besteht, aus dem destilliert wird, usw. Für alle diese Punkte sind ganz genaue Normen festgesetzt.

Zur genaueren Charakteristik der Handelsbenzole I und II und des Xylols seien die entsprechenden Zahlen angegeben:

Von den Handelsbenzolen I und II verlangt man, daß sie bis 79° einen Vorlauf geben, dessen Menge im erstern Fall 1%, im anderen 0,3% beträgt.

Das was zwischen 79—85° übergeht, wird als Benzol bezeichnet und soll 78,8% bei Benzol I, 18,3% bei Benzol II betragen.

Von 85—105° folgt eine Zwischenfraktion, zwischen Benzol und Toluol gelegen, diese soll 10% bei Benzol I und 47,5% bei Benzol II betragen, weil hier natürlich schon viel Toluol übergehen wird.

Von 105—115° folgt eine Fraktion, die als Toluolfraktion bezeichnet wird, diese beträgt 8% bei I und 23,7% bei II.

Dann kommt der Nachlauf, den man als Xylol bezeichnet, er beträgt 2% bzw. 10%.

Der Verlust (das was verdampft und in den Gefäßen hängen bleibt) beträgt 0,2% bei I und 0,1% bei II.

Für Xylol setzte man folgendes fest:

Ein Vorlauf, bis 135°, 1,3%, dann soll eine Fraktion folgen, als p-Xylol bezeichnet, 135—137°, 15%, dann eine Fraktion, als m-Xylol bezeichnet, 137—140°, 76,5% (woraus zu ersehen ist, daß das m-Xylol dasjenige Isomere ist, das in größter Menge im Teer vorkommt), ferner o-Xylol, 140—145°, 5%. Das o-Xylol ist, wie man sieht, in ziemlich geringen Mengen vorhanden und hat infolgedessen auch keinen wesentlichen Einfluß auf das spezifische Gewicht. Der Nachlauf soll 2% betragen; Verlust 0,2%.

Angefügt sei die Tabelle zur Charakteristik des reinen Benzols und Toluols, wie es von der Technik verlangt wird.

Reines Benzol:

Vorlauf bis 79°	0,5%
Benzol zwischen 79—81°	98 „
Nachlauf	1,2 „
Verlust bei der Destillation	0,3 „

Reines Toluol:

Vorlauf bis 109°	0,3 „
Toluol 109—110,5°	97,3 „
Nachlauf	2,2 „
Verlust	0,2 „

In der Tabelle auf S. 30 ist eine Zusammensetzung angegeben für das Handelsbenzol I, wonach dasselbe etwa 84% Benzol enthalten soll. Dieser Betrag kann etwas schwanken, z. B. Handelsbenzol I darf auch enthalten 82% Benzol, 15% Toluol und 3% Xylol. Aber es ist bemerkenswerterweise sehr gut möglich, aus den Komponenten Benzol, Toluol und Xylol Mischungen herzustellen, die scheinbar den Prüfungsvorschriften entsprechen und dennoch die richtige Zusammensetzung nicht aufweisen. Da die drei Komponenten Benzol, Xylol, Toluol einen unterschiedlichen Preis besitzen, so kommt es natürlich sehr darauf an, welche Bestandteile man in dem Handelsbenzol vor sich hat. Es seien hier drei Handelsbenzole angeführt, die scheinbar, d. h. in bezug auf die Siedegrenzen, den an sie gestellten Anforderungen entsprechen, aber doch nicht richtig zusammengesetzt sind; z. B. kann man hier erhalten:

Benzol	82%	oder	92,2%	oder	90%	statt 82%
Toluol	10 „		—		5 „	„ 15 „
Xylol	— „		7,8 „		5 „	„ 3 „

Das Mittelöl (siehe Schema II) vermischt mit den Rückständen der Leichtöldestillation, wird in ähnlicher Weise verarbeitet wie das Leichtöl. Es wird meist erst nach der Abscheidung des Naphthalins (siehe S. 34) fraktioniert und gibt, außer Vorlauf (Rohbenzol II) und Rückstand, Kreosotöl II und Naphthalinöl.

Die Verarbeitung des Rohbenzols II gestaltet sich ebenfalls analog der des Rohbenzols I: Waschen der Reihe nach mit Natronlauge, mit verdünnter Schwefelsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure behufs Verharzung der ungesättigten Verbindungen und schließlich Destillation.

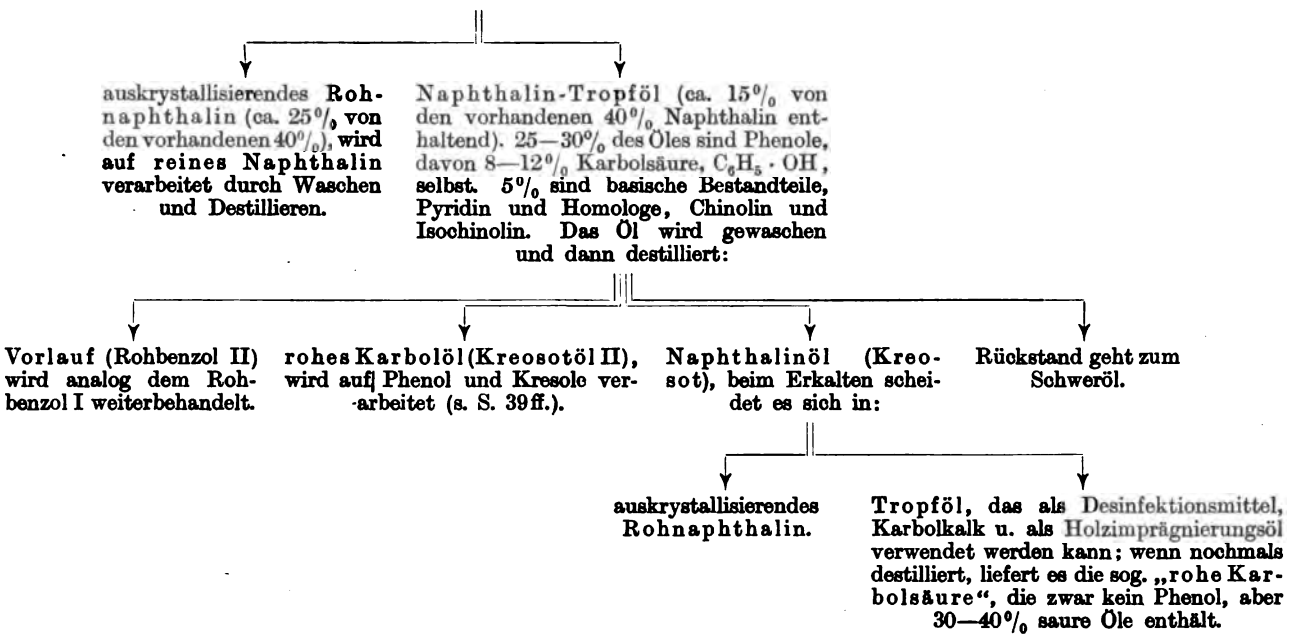
Das gleiche gilt für das Kreosotöl. Die verschiedenen Fraktionen, die sich durch die Redestillation des Leichtöles und Mittelöles ergeben, werden also in ähnlicher Weise behandelt, insbesondere das Rohbenzol I und das Kreosotöl I aus dem Leichtöl, das Rohbenzol II und das Kreosotöl II aus dem Mittelöl.

Hierbei werden, wie schon angedeutet, die Destillationsprozesse von Zeit zu Zeit zwischen die Waschprozesse eingeschoben, und zwar empfiehlt es sich, zwischen dem Waschen mit verdünnter Schwefelsäure, die die Pyridinbasen entfernt, und dem Waschen mit der konzentrierten Schwefelsäure, die eine Verharzung herbeiführt, eine solche Destillation einzuschieben, damit man nicht gezwungen ist, solche Fraktionen mit der teuren Schwefelsäure zu waschen, für die eine vollkommene Reinigung, ihrer Verwendung nach, gar nicht in Betracht kommen kann. Denn die Wäsche mit konzentrierter Schwefelsäure hat vor allem den Zweck,

Schema II.

Mittelöl.

Spezifisches Gewicht ca. 1,02, siedet zwischen 180—200°, enthält ca. 40% Naphthalin; beim Erkalten scheidet es sich in:



die Herstellung der reinen Teerbestandteile, welche für die eigentliche Farbenfabrikation in Betracht kommen, des reinen Benzols, Toluols und Xylols zu ermöglichen, weil bei diesen Verbindungen es tatsächlich auf eine Darstellung in möglichst reiner Form ankommt, während es z. B. ziemlich gleichgültig ist, ob in der Solventnaphtha außer den rein aromatischen Kohlenwasserstoffen etwa noch hydroaromatische oder aliphatische Verbindungen vorhanden sind.

Das Mittelöl, das etwa zwischen 180—200° siedet, ist die Hauptquelle für das Naphthalin, von dem es etwa 40% enthält. Man läßt es je nach der Jahreszeit längere Zeit stehen, um dem Naphthalin Gelegenheit zur Ausscheidung zu geben (von den 40% ungefähr 25%). Man bringt alsdann das kristallinisch erstarrte Mittelöl auf Tropfbühnen, wo sich das noch flüssige Naphthalintropföl vom festen Rohnaphthalin trennt. Letzteres wird in besonders gebauten Pressen stark ausgepreßt und ist dann schon ziemlich rein; sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 75° (reines Naphthalin schmilzt bei 80°). Es wird nun gleichfalls gewaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, und zwar muß es, da es bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, in der Wärme gewaschen werden. Schließlich wird es destilliert. Hierbei erhält man: von 214—216° 25%, von 216—218° 85%, von 218—219° 90% Destillat. (Reines Naphthalin siedet bei 218°.) Das so gereinigte Naphthalin wird gewonnen in den verschiedenen Formen, z. B. (durch Sublimation) in der Form von Schuppen, oder in Stücken, als Pulver und in Form von Kugeln. Das Naphthalin ist ein sehr wichtiges Ausgangsmaterial für die Teerfarbenfabrikation geworden. Es wird zwar nebenher noch für einige andere Zwecke verwendet, die aber für die Technik keine Rolle spielen. Das Naphthalin ist ziemlich leicht sulfonierbar mit Schwefelsäure. Hierauf muß beim Waschen (siehe oben) Rücksicht genommen werden. Man darf dabei nicht allzu starke Schwefelsäure anwenden und nicht bei zu hohen Temperaturen arbeiten.

Das Naphthalintropföl enthält etwa 15% von den 40% des Mittelöls an Naphthalin. 25—35% des Tropföles sind aromatische Phenole und davon etwa 8—12% Phenol selbst (Karbolsäure).

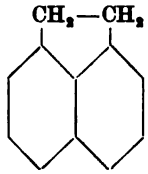
Ferner sind in ihm enthalten etwa 5% basische Bestandteile, also Pyridin und seine Homologen, sowie Chinolin, Isochinolin und Chinaldin. Das Naphthalintropföl wird eventuell nochmals destilliert und gibt dabei (s. S. 33) u. a. ein sog. rohes Karbolöl und außerdem Naphthalinöl (oder Kreosot). Das rohe Karbolöl wird verarbeitet auf Phenol und Kresol, durch Extraktion mit Natronlauge; das Naphthalinöl scheidet bei längerem Stehen wieder Naphthalin aus, und durch dessen Abtrennung behufs weiterer Reinigung durch Pressen, Waschen und Destillieren (siehe oben) erhält man das Tropföl II. Dieses wird entweder als Desinfektionsmittel benutzt, z. B. in Form von Karbolkalk, indem man es mit Kalk vermischt, oder es wird auch zum Imprägnieren von Holz verwendet, ist also ein sehr wertvolles Imprägnierungsöl. Wenn man das Tropföl noch einmal destilliert, anstatt es unmittelbar zu verwenden, dann gewinnt man die sog. „Rohe Karbolsäure", obwohl sie keine eigentliche Karbolsäure,

$C_6H_5 \cdot OH$, enthält; sie enthält aber 30—40% saure Öle, also höhere Phenole.

Das Schweröl (s. Schema III) wird, weil es für die Teerfarbenfabrikation weniger in Betracht kommt, in der Regel nicht seinem ganzen Betrage nach nochmals destilliert, sondern es wird teilweise auch als solches verwendet zum Imprägnieren von Holz, behufs Konservierung, denn es enthält in reichlicher Menge phenolartige Körper. Es dient außerdem zum Weichmachen des Hartpechs (siehe S. 27).

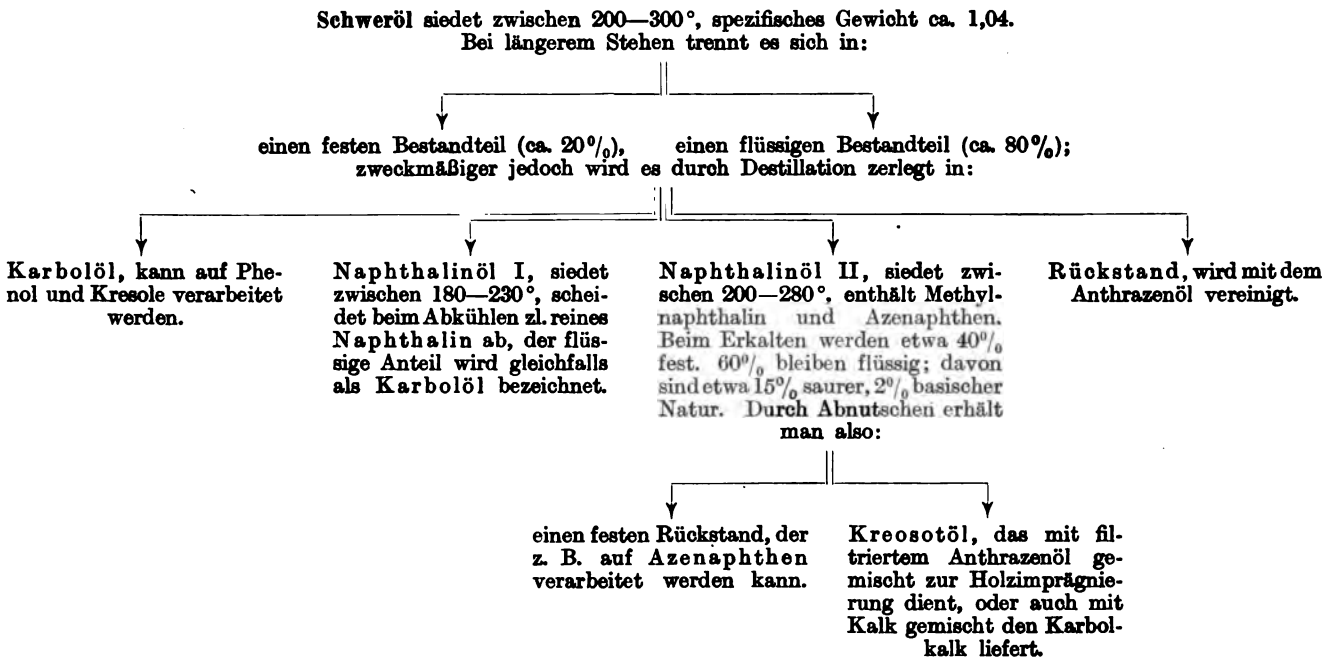
Dieses Hartpech hat einen Schmelz- oder Erweichungspunkt von etwa 100°; durch Zusatz von Schweröl erhält man das sog. Brikettpech, das in großen Mengen zur Herstellung der Steinkohlenbriketts dient, indem man die ganz feine Kohle durch Zusatz von Brikettpech zu Briketts formt. Setzt man dem Hartpech leichter siedende Öle zu, so kann man dadurch einen Dachlack erhalten, und wenn man noch leichtere Öle beimischt, so läßt sich auch Eisenlack (zum Anstreichen eiserner Gegenstände) herstellen. Der Dachlack dient insbesondere zur Herstellung von Dachpappe, in der Weise, daß man Pappe mit diesem Dachlack heiß tränkt[1]).

Das Schweröl siedet zwischen 200 und 300°. Es scheidet beim Stehen eine kristallinische Substanz ab, die man vom Öl trennt. Aber im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Trennung von festen und flüssigen Teilen nicht vorzunehmen, sondern das Schweröl vorerst zu fraktionieren in 1. Karbolöl, 2. Naphthalinöl I, 3. Naphthalinöl II und 4. einen Rückstand, den man mit dem Anthrazenöl vereinigt. Das Karbolöl ist, wie der Name besagt, ein Öl, das reich ist an Karbolsäure und anderen sauren Bestandteilen, die extrahiert und dann auf Phenol und Kresole verarbeitet werden können. Aus dem Schweröl wird allerdings nur wenig Phenol zu erhalten sein. Das Naphthalinöl I liefert noch reichlich Naphthalin. Beim Stehenlassen scheidet sich dieses aus und ist schon ziemlich rein, etwa so wie bei der Verarbeitung des Mittelöls. Der flüssige Anteil des Naphthalinöles I wird gleichfalls als Karbolöl bezeichnet, eventuell wird auch er einer nochmaligen Destillation unterworfen. Das Naphthalinöl I siedet zwischen 180—230°, das Naphthalinöl II hingegen zwischen 200 und 280°. Letzteres enthält neben Naphthalin vor allem schon Methylnaphthalin und dann das Azenaphthen. Das Naphthalinöl II verdankt wohl hauptsächlich seine heutige Bedeutung diesem Gehalt an Azenaphthen



[1]) In einem großen Gefäß, das sich anwärmen läßt, befinden sich unter dem Flüssigkeitsspiegel Walzen, durch die die Pappe hindurchgeführt wird. Auf diesem Wege wird sie mit Teeröl durchtränkt, dann mit Sand bestreut, getrocknet und schließlich in der bekannten Form von Rollen in den Handel gebracht.

Schema III.


Schweröl siedet zwischen 200—300°, spezifisches Gewicht ca. 1,04.
Bei längerem Stehen trennt es sich in:
einen festen Bestandteil (ca. 20%),
einen flüssigen Bestandteil (ca. 80%);
zweckmäßiger jedoch wird es durch Destillation zerlegt in:
Karbolöl, kann auf Phenol und Kresole verarbeitet werden.
Naphthalinöl I, siedet zwischen 180—230°, scheidet beim Abkühlen zl. reines Naphthalin ab, der flüssige Anteil wird gleichfalls als Karbolöl bezeichnet.
Naphthalinöl II, siedet zwischen 200—280°, enthält Methylnaphthalin und Azenaphthen. Beim Erkalten werden etwa 40% fest. 60% bleiben flüssig; davon sind etwa 15% saurer, 2% basischer Natur. Durch Abnutschen erhält man also:
Rückstand, wird mit dem Anthrazenöl vereinigt.
einen festen Rückstand, der z. B. auf Azenaphthen verarbeitet werden kann.
Kreosotöl, das mit filtriertem Anthrazenöl gemischt zur Holzimprägnierung dient, oder auch mit Kalk gemischt den Karbolkalk liefert.

(siehe S. 50). Es läßt sich trennen in einen festen Bestandteil, der 40% ausmacht, und einen flüssigen Anteil von 60%, das sog. Kreosotöl, das zum Imprägnieren von Holz sehr wohl geeignet ist. Es enthält einerseits etwa 25% saure Öle, ist also sehr reich an den Homologen des Phenols, und andererseits 3% Basen, Homologe des Pyridins und andere Basen, die dem Chinolin nahestehen. Der bei weitem überwiegende Teil sind also auch hier die neutralen Öle. — Dieses Gemisch kann außer zum Imprägnieren von Holz auch z. B. auf Karbolkalk verarbeitet werden; Karbolkalk dient als eine Art Streupulver, das man zur Desinfektion in Ställen und sonstwo zu gröberen Zwecken benutzt, wo man eine Desinfektion ausüben will. Der Gedanke ist dabei wahrscheinlich der, daß ein solches Pulverkresol durch die Einwirkung der Kohlensäure sehr leicht zerfallen wird in kohlensauren Kalk und in Kresol, das dann seine desinfizierende Kraft entfalten kann.

Das Anthrazenöl (s. Schema IV) wird in der Regel dadurch gewonnen, daß man bei der ersten Destillation des Teers nicht nur mit Vakuum arbeitet, sondern auch überhitzten Wasserdampf einbläst. Es dient vor allem für die Gewinnung von Anthrazen und ist daher als Ausgangsmaterial für die Farbstoffe der Alizarinreihe von sehr großer Bedeutung. Der Gehalt des Anthrazenöles an Anthrazen ist verhältnismäßig gering. Er beträgt etwa 2,5—3%. Anthrazenöl siedet unter Atmosphärendruck zwischen 280 und 400°; es besitzt das spezifische Gewicht 1,1 und enthält nur ca. 6% saure Öle. Bei 60° ist es noch flüssig; wenn es hingegen 5—8 Tage bei 15° steht, so scheidet sich eine undeutlich kristallinische, gelblichgrüne Masse ab, welche in Filterpressen gewonnen werden kann und die man als Rohanthrazen bezeichnet. Man erhält etwa 6—10% Rohanthrazen mit einem Gehalt an Anthrazen von etwa 30%. Wenn man dieses weiter preßt, in kalten Pressen, oder schleudert, so werden noch weitere Mengen Öl abgetrennt, und man erhält ein Rohanthrazen von etwa 45%.

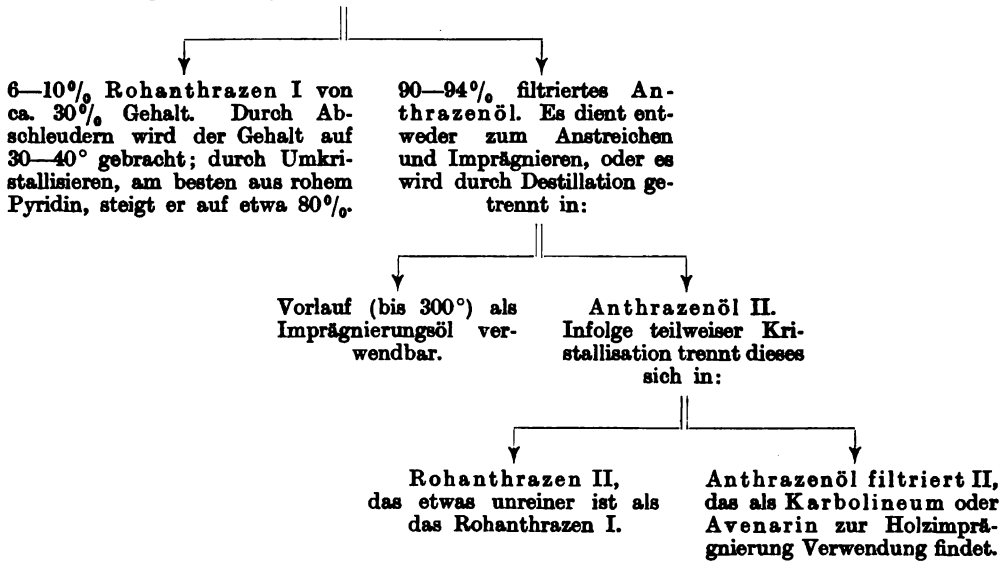
Das Öl, das man also eventuell in zwei Fraktionen abpreßt bzw. schleudert, das sog. filtrierte Anthrazenöl, dessen Menge 90—94% beträgt, kann entweder unmittelbar zum Anstreichen und Tränken von Holz benutzt werden — es scheidet sich aber vielfach nachträglich von selbst noch einmal Rohanthrazen ab, das auf 45%ige Ware verarbeitet wird — oder es wird noch einmal destilliert; man gewinnt dann einerseits einen Vorlauf — bis 300° —, der, wie das filtrierte Anthrazenöl, unmittelbare Verwendung findet, und andererseits einen Rückstand, das sog. Rohanthrazenöl II, das weiter zerlegt wird in ein kristallinisch sich ausscheidendes, etwas minderwertiges Rohanthrazen und filtriertes Anthrazenöl II, das unter dem Namen Karbolineum oder Avenarin zum Konservieren des Holzes dient.

Es sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, um das Rohanthrazen zu reinigen. Es seien hier drei Verfahren erwähnt, die aus gewissen Gründen unser Interesse in Anspruch nehmen, nämlich 1. die Abtrennung des im Rohanthrazen vorhandenen Karbazols in Form des

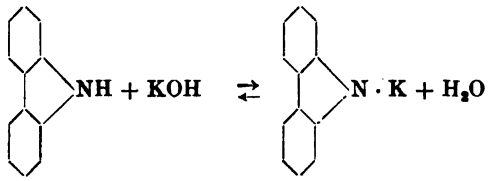
Schema IV.

Anthrazenöl.

Spezifisches Gewicht ca. 1,1, siedet bei 760 mm zwischen 280—400°, enthält ca. 6% saure Öle und 2,5—3% Anthrazen. Wenn es 5—8 Tage bei 15° gestanden hat, so scheidet es sich bei der Filtration in:



Karbazolkaliums. Man verfährt hierbei in der Weise, daß man das Rohanthrazen mit Kaliumhydrat zusammen schmilzt. Hierdurch wird entsprechend dem Schema:



das Karbazol an Kalium gebunden, während das Anthrazen durch das Kalium nicht angegriffen wird. Man trennt dann das Karbazolkalium von dem darüber befindlichen geschmolzenen Anthrazen ab. Das Karbazolkalium wird durch Wasser in Karbazol und Kaliumhydrat zerlegt (s. o.). Das ausgeschiedene Karbazol wird durch Filtration gewonnen. Die verdünnte Kalilauge regeneriert man durch Eindampfen, um das Kalihydrat erneut in den Prozeß einzuführen.

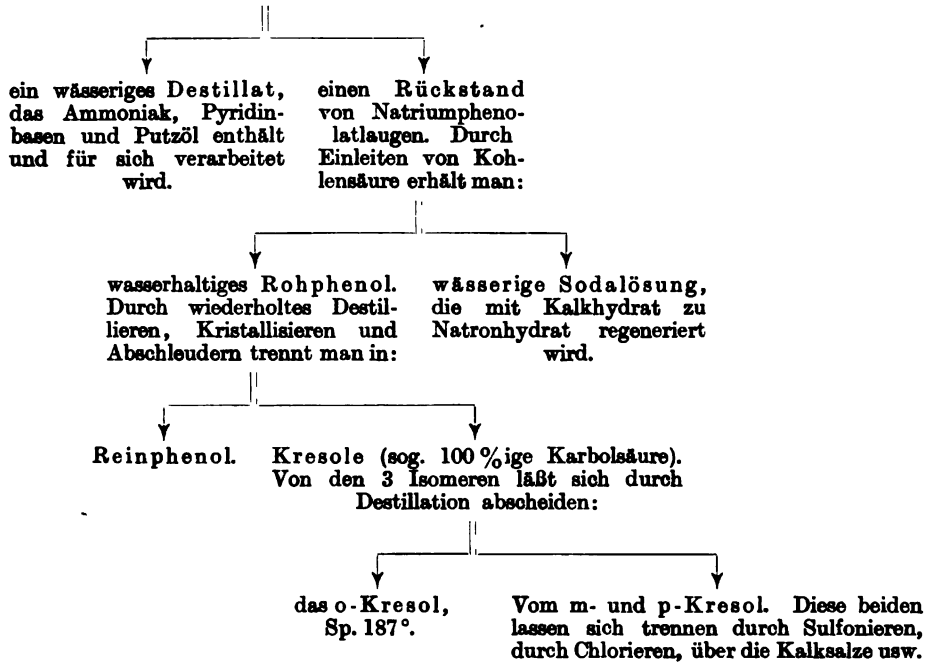
Dieses Verfahren hat sich als zu umständlich und kostspielig herausgestellt und ist in der letzten Zeit nicht mehr angewendet worden. Es kann aber sein, daß man, nachdem das Karbazol neuerdings eine gewisse Bedeutung erlangt hat (siehe S. 55), nunmehr wieder daran denken darf, das Karbazol auf die eben geschilderte Weise zu gewinnen.

Ein anderer Vorschlag ging dahin, das Anthrazen mit flüssiger Schwefliger Säure zu behandeln, um auf diese Weise die Verunreinigungen zu entfernen. Heute wird das Rohanthrazen meist wohl in der Weise gereinigt, daß man es mit der $1^1/_2$fachen Menge Pyridin erhitzt, wodurch man die Verunreinigungen in Lösung bringt, während das Anthrazen zum größten Teil ungelöst bleibt und sich beim Abkühlen zl. vollkommen abscheidet. Nach dem Erkalten wird abgenutscht und man erhält dann ein etwa 80%iges Anthrazen, während das Filtrat nach dem Abdestillieren des Pyridins weiter verarbeitet werden kann, eventuell auf Karbazol. Das 80%ige Anthrazen kann zwar noch weiter gereinigt werden, aber man benutzt es wohl meist in unreiner Form unmittelbar für die Darstellung von Alizarin, indem man die Alizarin- bzw. Anthrachinongewinnung so gestaltet, daß dabei die Verunreinigungen des Anthrazens in die Ablaugen gehen.

Es ist noch kurz zu betrachten (s. Schema V) das Schicksal der durch Natronlauge ausgewaschenen sauren Öle, der Phenole, die als karbolsaures Natron oder Natriumphenolat von den sog. Putzölen abgetrennt werden. Die Phenolate lassen sich durch Säuren leicht zerlegen. Sogar wenn man das karbolsaure Natron mit Kohlensäure behandelt, so wird es, da Karbolsäure eine sehr schwache Säure ist, zerlegt in rohe Karbolsäure und Natronkarbonat. Das Natronkarbonat wird durch Kalziumhydrat wieder kaustiziert zu Natronhydrat. Die Kohlensäure gewinnt man in üblicher Weise durch Erhitzen von Kalkstein auf höhere Temperatur, wobei der Prozeß bekanntlich unterstützt werden kann durch

Schema V.

Verarbeitung der alkalischen rohen Karbolöllaugen. Durch Abdestillieren von etwa $^1/_5$ der Lauge erhält man:



die Gegenwart von Koks (im Verhältnis 1 : 4). Man erhält dadurch ein Gasgemisch mit etwa 40% CO_2, daneben allerdings etwas Kohlenoxyd, das aber unschädlich ist. Infolge des geringen Schwefelgehaltes des Kokses bildet sich auch etwas Schweflige Säure, die natürlich entfernt werden muß, und zwar geschieht dies in folgender Weise:

Man kühlt die Gase, die aus dem Kalkofen kommen, zunächst ab und läßt sie alsdann durch einen Turm streichen, der mit Kalkstein ausgestellt ist und mit Wasser berieselt wird. Die Schweflige Säure wird auf diese Weise in Form von Kalziumsulfit gebunden. Die Gase treten mit einer Temperatur von 40—50° in die Phenolatlauge ein. Man schaltet mehrere Gefäße mit Lauge hintereinander, um eine möglichst vollständige Ausscheidung des Phenols unter gleichzeitiger Ausnutzung der Kohlensäure zu erzielen. Natürlich ist das Phenol dann noch wasserhaltig und durch die Kresole verunreinigt.

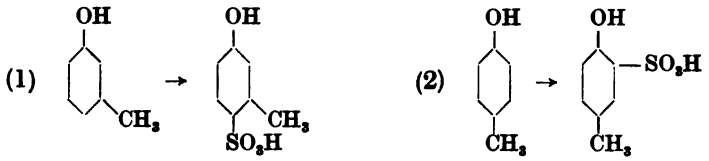
Das rohe karbolsaure Natron enthält außer den aromatischen Phenolen noch ungefähr 1% Putzöl gelöst, das als Neutralkörper nicht an Natronlauge gebunden ist und das infolgedessen durch Destillation aus der wässerigen Phenolatlauge entfernt werden kann, gleichzeitig mit etwa vorhandenem Ammoniak oder Pyridinbasen. Man treibt daher vor dem Einleiten der Kohlensäure etwa $^1/_5$ des Volums der Phenolatlauge mit Wasserdampf ab und scheidet dann erst die rohe Karbolsäure aus. Diese wird ihrerseits durch Destillation zerlegt in wasserhaltige Karbolsäure und einen Rückstand, der hauptsächlich sich aus der sog. „100%igen Karbolsäure" zusammensetzt. Diese Bezeichnung ist aber insofern irreführend, als diese 100%ige Karbolsäure gar keine eigentliche Karbolsäure mehr enthält; sie ist also, gerade das Gegenteil von dem was man erwarten sollte, ein Gemisch der isomeren Kresole mit höheren Homologen. Die Karbolsäure muß nun durch die beiden Mittel Destillation und Kristallisation weiter gereinigt werden bis zu der Grenze, die man erreichen will. Das Phenol wird also erst grob destilliert, um das Wasser zu entfernen. Durch diese Destillation wird ein Produkt gewonnen, das beim Abkühlen kristallisiert. Das Kristallisationsprodukt wird abgeschleudert, und man erhält dann Kristalle, die eine größere Reinheit besitzen als das ursprüngliche Destillat. Diese Kristalle kann man wieder destillieren, das Destillat wieder kristallisieren und zum Schluß nochmals destillieren, und zwar geschieht das, um ein farbloses Phenol zu erhalten, in einer besonderen Blase, deren wichtigste Teile ebenso wie die Verbindungsröhren vielfach aus Silberblech hergestellt sind, da Phenol das Eisen etwas angreift, was leicht zu nachträglich auftretenden Färbungen des reinen Phenols Anlaß gibt. Es ist dies ein Übelstand, der schwer zu vermeiden ist. Phenol wird auch bei Einwirkung von Licht etwas rosa. Man schreibt das, wohl nicht ganz zutreffend, den im Phenol enthaltenen Spuren von Ammoniak zu.

Das bei dem eben geschilderten Reinigungsprozeß sich ergebende Kresolgemisch ist, wie man aus einem Vergleich der Siedepunkte (187°, 201° und 202°) ersieht, schwer in die vollkommen getrennten Bestandteile

zu zerlegen. Das o-Kresol (Siedepunkt 187°) ist zwar ziemlich leicht abzutrennen, dagegen unterscheiden sich das m- und p-Kresol bezüglich ihrer Siedepunkte nur um 1°, und es ist nicht möglich, auch nicht mittels der feinsten Fraktionierapparate, eine vollkommene Trennung der beiden Isomeren herbeizuführen. Man ist gezwungen, chemische Mittel zur Trennung heranzuziehen. Von den vielen Vorschlägen seien hier drei angeführt, die wohl zum Ziele geführt haben.

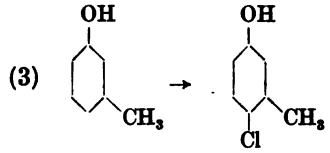
1. Die Sulfonierung des m- und p-Kresolgemisches und die darauf folgende stufenweise Entsulfonierung.

Bei der Sulfonierung des m-Kresols entsteht eine p-Sulfonsäure (1) und bei der Sulfonierung des p-Kresols eine o-Sulfonsäure (2). Diese



beiden Säuren unterscheiden sich insofern, als die m-Kresolsulfonsäure leicht wieder die Sulfogruppe abspaltet, während unter denselben Bedingungen die p-Kresolsulfonsäure beständig ist. Wenn man also das m- und p-Kresolsulfonsäuregemisch auf höhere Temperaturen erhitzt, so gelingt es, das m-Kresol überzudestillieren, während zurückbleibt die p-Kresolsulfonsäure, die erst durch weitere Steigerung der Temperatur gleichfalls zerlegt wird, so daß man nunmehr das p-Kresol gewinnt.

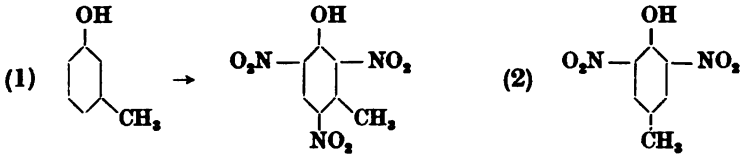
Eine andere, gleichfalls von Raschig angegebene Gewinnungsart ist die, daß man das Kresolgemisch chloriert, d. h. der Einwirkung des Chlors aussetzt, wobei das m-Kresol sich chloriert (3), während das



p-Kresol sich zunächst nicht chloriert. Man leitet dementsprechend nur so viel Chlor ein, als dem m-Kresol entspricht, dessen Menge man vorher bestimmt hat. Man kann die beiden Verbindungen, das Chlor-m-Kresol und das p-Kresol, natürlich leicht trennen, da die physikalischen Eigenschaften erheblich verschieden sind. Das Chlor-m-Kresol gilt als ein wertvolles Antiseptikum.

Eine dritte erst unlängst angegebene Methode zur Trennung der beiden Kresole beruht auf der unterschiedlichen Beständigkeit ihrer Kalksalze. Aus einem Gemisch der Kalksalze des m- und p-Kresols läßt sich durch Wasserdampf das freie -Kresol abtreiben, während das p-Kresol als Kalksalz im Destillationsgefäß zurückbleibt. Es sei hier noch hingewiesen auf einen technisch wichtigen Unterschied

im Verhalten der beiden Kresole m- und p-, der darin besteht, daß das m-Kresol sich dreifach nitriert zu einem Trinitro-m-Kresol (1), während infolge der p-Stellung der Methylgruppe das p-Kresol sich nur dinitriert zum Dinitro-p-Kresol (2). Selbstverständlich wird das rohe



Gemisch der drei Kresole auch als solches, ohne daß man es trennt, in großen Mengen als Desinfektionsmittel, als Antiseptikum usw. benutzt. Leider ist die Löslichkeit der Kresole in Wasser noch geringer als die des Phenols, was ihrer Anwendung in gewissem Grade entgegensteht. Man stellt aber durch Mischen der Kresole mit Seifen usw. eine ganze Reihe von Präparaten: Lysol, Kreolin, Solveol, Solutol usw., her, in denen die Kresole, ohne daß sich dadurch Schwierigkeiten ergeben, zur Anwendung gebracht werden.

Was die weitere Verarbeitung der mit verdünnter Schwefelsäure extrahierten basischen Bestandteile der Teerölfraktionen anbelangt, so benutzt man, um das Pyridin aus der Pyridinschwefelsäure freizumachen, nicht etwa teures Alkali oder Kalk, sondern man bedient sich dazu, um auch die Schwefelsäure zu verwerten, des Ammoniaks, welches man in den Kolonnenapparaten aus dem Ammoniakwasser abtreibt.

Man geht in der Weise vor, daß man zunächst nur so viel Ammoniak einleitet, daß nahezu Neutralisation erfolgt, d. h. daß die Reaktion der Flüssigkeit nur noch schwach sauer ist; hierdurch scheidet sich schon ein Teil der gefärbten Verunreinigungen ab. Darauf wird in weiteren Gefäßen, die man hintereinander schaltet, um Ammoniakverlusten vorzubeugen, das Pyridin durch Ammoniak ausgetrieben und das Ammoniak an Schwefelsäure gebunden. Auf diese Weise erhält man Ammoniumsulfat einerseits und das Pyridingemisch, das sog. Rohpyridin, andererseits, als ein dunkles, in Wasser mehr oder weniger unlösliches Öl. Pyridin ist in Wasser löslich, aber in Mischung mit seinen Homologen, wie Pikolin, Lutidin, Kollidin usw., scheidet sich das Pyridin ziemlich vollkommen ab. Das Basengemisch wird fraktioniert; man erhält dadurch das reine Pyridin und daneben die sog. Denaturierungsbasen, d. i. das Gemisch der Pyridinhomologen, das zum Vergällen von Alkohol in ausgedehntem Maße verwendet wird.

Das Chinolin wird gewonnen aus den höher siedenden Teerfraktionen. Wenn man z. B. die letzten Fraktionen des Mittelöls, also den Rückstand, oder das Schweröl mit verdünnter Schwefelsäure wäscht, so erhält man ein Gemisch aus Chinolin, Isochinolin und Chinaldin.

Bezüglich der oben geschilderten Aufarbeitung des Teeres, die durchaus nicht an ein bestimmtes Schema gebunden ist, sondern sich

in weitgehendem Maße nach technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu richten hat, ist noch folgendes zu bemerken: Das Wasser ist im rohen Teer enthalten einerseits als gesonderte Flüssigkeit, andererseits in Form einer Lösung, und drittens ist ein Teil des Wassers auch chemisch gebunden. Die Trennung des als Flüssigkeit vorhandenen Wassers vor der Destillation ist auf mechanischem Wege nur bis zu einem sehr unvollkommenen Grade möglich. Man erreicht sie in roher Weise dadurch, daß man den Teer z. B. in Gruben leitet, die durch senkrechte Querwände in mehrere Abteilungen geteilt sind. Diese stehen durch Öffnungen, die sich unten in den Querwänden befinden, miteinander in Verbindung, so daß der Teer, der sich infolge seiner spezifischen Schwere unter dem Wasser befindet, von einer Abteilung zur anderen wandern kann, während das Wasser in den vorderen Abteilungen zurückbleibt.

Eine andere Methode besteht darin, daß man den Teer in großen schmiedeeisernen Behältern aufspeichert, wobei der Druck, den die hohe Teerschicht ausübt, bewirkt, daß das Wasser in die Höhe steigt, so daß der Teer von diesen Behältern aus unmittelbar in die Teerblasen geschickt werden kann.

Obwohl es auf diese Weise gelingt, einen großen Teil der wässerigen Flüssigkeit vom Teer abzutrennen, so bleibt doch eine erhebliche Menge Wasser teils suspendiert, teils gelöst und teils chemisch gebunden in dem Teer zurück, den man der Destillation unterwirft. Dieses Wasser bedingt ein außerordentlich vorsichtiges Arbeiten bei der Destillation. Man hat eine große Reihe von Vorschlägen gemacht, wie man den großen Gefahren, die mit dem Wassergehalt des Teers verbunden sind, vorbeugen soll. Eine Hauptgefahr besteht darin, daß der Teer in dem Augenblick, in dem er anfängt zu sieden, sehr viel Gase und Dämpfe entwickelt sein Volumen ganz erheblich vergrößert und dadurch zum Überschäumen des Blaseninhaltes Veranlassung gibt, mit allen Unannehmlichkeiten und Gefahren, die mit diesem Überschäumen verknüpft sind. Derartige Vorgänge, wenn sie mit explosionsartiger Heftigkeit eintreten, können leicht zu Bränden Veranlassung geben, obwohl die Teerblasen auf Grund behördlicher Vorschrift stets durch eine Mauer von den Räumen, in denen sich die Feuerungen befinden, zu trennen sind.

Eine Methode sei hier besonders erwähnt, die sich als sehr zweckmäßig erwiesen hat und die heute wohl am meisten angewendet wird. Sie besteht darin, daß man der ersten eigentlichen Fraktionierung des Teers eine Entwässerung in einer besonderen Blase vorausschickt. Man bedient sich dazu einer kleineren Blase, der fortwährend frischer wasserhaltiger Teer zugeführt wird, während durch ein Ablaufrohr der entwässerte Teer abzieht. Dieser wird in einem großen Behälter gesammelt, der gegen Abkühlung durch Isolierung geschützt ist und von dem aus der Teer erst in die eigentliche Teerblase gelangt. Die eben erwähnten kleineren Destillationsgefäße, die Entwässerungsblasen,

sind vielfach versehen mit einem Aufsatz, einer kleinen Kolonne mit 5—6 Abteilungen. In diesen Aufsatz wird der wasserhaltige Teer eingelassen. Der kalte Teer fließt zwar sofort nach unten, wird aber durch die emporströmenden Gase vorgewärmt, und vor allem wird das Wasser, das in ihm enthalten ist, verdampft, ehe es Zeit hat, in die Blase zu gelangen. Die Temperatur der Blase hält man auf etwa 160°, eine Temperatur, die imstande ist, das Wasser ziemlich rasch zu verdampfen, so daß die Gefahr des Überschäumens nahezu ausgeschlossen ist. Die Entwässerungsblase ist u. a. versehen mit einem Thermometer, einem Manometer, einem Sicherheitsventil und wird mit direktem Feuer geheizt.

Das Destillat der Entwässerungsblase ist natürlich stark wasserhaltig, der ölförmige Anteil steht dem Leichtöl nahe und wird demgemäß in ähnlicher Weise weiter verarbeitet wie dieses.

Die Extraktion der sauren Öle mittels Natronlauge (siehe S. 27) geschieht in der Weise, daß man in eisernen Gefäßen, die unten konisch zulaufen, an einer senkrechten Achse befestigte Rührer nach Art einer Schiffsschraube mit großer Geschwindigkeit umlaufen läßt. Dadurch findet eine starke Durchwirbelung der Flüssigkeit statt. Es mischt sich die Natronlauge sehr innig mit dem zu waschenden Öl, und infolgedessen ist in kurzer Zeit, nach $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunde, die Extraktion beendigt. Man läßt dann absitzen und trennt die unten befindliche wässerig-alkalische Lösung der Phenole, Kresole usw. ab. Man kann dabei auch folgendermaßen verfahren: Man fraktioniert die Wäsche, indem man zuerst mit etwa 60% und dann mit 50% der erforderlichen Natronlauge extrahiert, so daß man zuerst eine Lauge mit vorwiegend Phenol erhält und dann erst die Kresole gewinnt. Nach der alkalischen Behandlung folgt das Waschen mit Schwefelsäure. Man verwendet vorzugsweise eine Schwefelsäure, die vorher bereits in konzentrierter Form zum Waschen des Benzols nach der Extraktion der sauren und basischen Anteile gedient hat. Die Schwefelsäure geht also den entgegengesetzten Weg wie die zu waschenden Öle. Die konzentrierte Schwefelsäure dient erst zum Waschen eines bereits von Phenolen und Pyridinbasen befreiten Rohbenzols, alsdann wird sie verdünnt und dient nunmehr in dieser Form zum Extrahieren des Pyridins usw. aus einer anderen, die basischen Bestandteile noch enthaltenen Fraktion.

Beim Verdünnen der bereits in konzentrierter Form zum Waschen benutzten Schwefelsäure scheidet sich das Harz, das in der konzentrierten Schwefelsäure gelöst ist, ab und wird abgetrennt. Da in ihm noch reichliche Mengen Benzol enthalten sind, so versetzt man dieses Benzol-Harz-Gemisch mit Kalkmilch und treibt das Benzol mit Wasserdampf ab, während das Harz ähnlich wie Asphalt Verwendung findet.

Das Waschen des von Phenol befreiten Rohbenzols mit verdünnter Schwefelsäure geschieht in ganz ähnlichen Gefäßen wie oben bei der Natronlaugenwäsche geschildert, nur sind sie in vorliegendem Falle verbleit, weil sonst die verdünnte Schwefelsäure das Eisen angreifen würde.

Nun folgt als dritte Waschoperation das Waschen mit frischer konzentrierter Schwefelsäure, wenn man nicht, was vielfach vorgezogen wird, zwischen der Wäsche mit verdünnter Schwefelsäure und der mit konzentrierter Schwefelsäure eine Destillation einschaltet, welche bezweckt, diejenigen Bestandteile, die man nicht mit Schwefelsäure waschen will, zu entfernen, damit man mit geringeren Mengen von Schwefelsäure auskommt (siehe S. 32). Läßt man auf das Waschen mit verdünnter Schwefelsäure zunächst eine Fraktionierung folgen, so muß natürlich zur Schonung der eisernen Destillationsgefäße das Öl, ehe es destilliert wird, mit Wasser und verdünnter Natronlauge neutral gewaschen werden.

Ist das Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, so wird es nochmals destilliert. Man sieht also, die Operationen, welche die Herstellung reinen Benzols bezwecken, sind ziemlich zahlreich.

Der Destillationsapparat für Reinbenzol besitzt eine sehr wirksame Kolonne nach Art derer, wie sie bei der Spiritusrektifikation benutzt werden. Wenn es sich um die Erzeugung eines sehr reinen Benzols zu ganz besonderen Zwecken handelt, dann wird man, falls erforderlich, noch einmal eine Wäsche mit konzentrierter Schwefelsäure folgen lassen, eventuell kann man auch durch Gefrierenlassen und Abschleudern ein kristallisiertes Benzol gewinnen, das eine sehr weitgehende Reinheit besitzt. Aber selbst wenn es sich z. B. um die Darstellung von reinem Anilin handelt, wird die Kristallisation wegen ihrer Umständlichkeit wohl kaum angewendet.

6. Neuere Vorschläge zur Verarbeitung der Kokereinebenprodukte.

Zum Schluß dieser Betrachtungen über die Verarbeitung des Teers sei noch mit wenigen Worten einiger neuer Verfahren gedacht, die in letzter Zeit von technischem Interesse geworden sind, nämlich 1. die Verarbeitung des Teers nach wesentlich anderen Grundsätzen als wir sie bis jetzt kennen gelernt haben, und 2. die Gewinnung des Ammoniaks der Kokereigase auf viel einfacherem Wege als bisher geschildert. Die Versuche sind in beiden Fällen noch nicht zum Abschluß gekommen, und es wird also heute noch vorwiegend so gearbeitet, wie hier vorgetragen. Es erscheint aber angemessen, wenigstens mit einigen Worten auf diese neueren Bestrebungen einzugehen.

Das Charakteristische der Teerverarbeitung besteht darin, daß man den Teer zunächst sich vollkommen abkühlen läßt und dann erst durch langsames Erhitzen eine Fraktionierung seiner Bestandteile derart herbeiführt, daß man zunächst die leichtsiedenden und zum Schluß die schwersiedenden abtrennt. Man kann aber auch den Prozeß umkehren, was aus Gründen der Wärmeersparnis viel für sich hat.

Man kann also in der Weise verfahren, daß man den heißen Teer bzw. die heißen Gase durch fraktioniertes Abkühlen in ihre Bestandteile zerlegt. Besonders W. Feld und Kubierschky haben sich mit

der Lösung dieses schwierigen Problems beschäftigt und zweifellos auch schon gewisse Erfolge erzielt.

Das Verfahren der fraktionierten Abkühlung der Gase gestaltet sich, in rohen Umrissen gezeichnet, etwa folgendermaßen. Das Gas tritt, von den Koksöfen kommend, im 1. Wäscher unten ein und wird in diesem ersten Gefäß berieselt mit schwerem Teeröl; das schwere Teeröl wird also mit heißem Gas in Berührung gebracht. Diejenigen Bestandteile des Schweröls, die so niedrig sieden, daß sie im heißen Gasstrom verdampfen, werden daher vom Gas mit genommen und gelangen nun in das zweite Gefäß. Am Boden des ersten Gefäßes sammelt sich ein Öl, das ziemlich hoch siedet, das also die schwersten Bestandteile des Teers enthält, u. a. also auch Pech. Die Gase gelangen mit der Temperatur 100—180° nach Gefäß II, welches mit leichtem Teeröl berieselt wird. Es geht unten ab ein schweres Teeröl, das man zum Berieseln des Wäschers I gebrauchen kann. Die Gase gelangen weiter nach dem Apparat III, welcher mit Leichtöl berieselt wird. Die Temperatur beträgt hier 70—120°; unten geht ab ein leichtes Teeröl. Es bleiben nur die verhältnismäßig leicht siedenden Bestandteile in gasförmigem Zustande. Das Gas gelangt nun in den Wäscher IV, mit einer Temperatur von 50—90°. Dieser vierte Wäscher dient vorwiegend zur Absorption des Benzols, das ja noch in sehr reichlichen Mengen im Gas enthalten ist. Das Gas wird in diesem Wäscher ziemlich vollkommen von Benzol befreit mittels eines schwereren Teeröles, und man gewinnt auf diese Weise in Apparat IV ein Waschöl, das reichlich Benzol und Homologen enthält, und das durch Abtreiben vom Benzol wieder befreit wird, ähnlich wie bereits bei dem alten Verfahren auf S. 17 geschildert. Außerdem berieselt man das vierte Gefäß auch mit dünnem Gaswasser, um das Ammoniak zu gewinnen, erhält also ein stärkeres ammoniakhaltiges Gaswasser. Das letzte Waschgefäß V wird von oben mit Wasser berieselt, um das Ammoniak, das noch in dem Gase enthalten ist, zu gewinnen, und gleichzeitig führt man in die Mitte des Gefäßes V dasselbe Gaswasser, das schon einmal das Gefäß IV passiert hat, ein, so daß sich am Boden desselben ein konzentrierteres Gaswasser sammelt. Das Gas entweicht am Ende dieser Apparatur ziemlich frei von Ammoniak und Benzol, besitzt aber immer noch einen hohen Wert als Heizgas.

Was die Gewinnung des Ammoniaks auf einem neuen Wege anlangt, so leiden die alten Verfahren an den verhältnismäßig großen Mengen Wasser, die man zu verarbeiten hat. Das hat außerdem auch den Übelstand, daß man nach Abtreibung des Ammoniaks beträchtliche Mengen Abwässer erhält, die für viele Fabriken eine sehr schwierige Frage darstellen. Man ist infolgedessen schon seit Jahrzehnten darauf bedacht gewesen, das Ammoniak aus den Kokereigasen auszuwaschen, ohne sich der Mitwirkung des Wassers zu bedienen.

Dieses Problem wurde mehr oder minder vollkommen gelöst dadurch, daß man die Gase zur Entfernung des Ammoniaks statt mit

Wasser mit einer Schwefelsäure von 80% wäscht. Die Schwierigkeit besteht nur darin, daß es nicht gut möglich ist, ein handelsfähiges Ammonsulfat zu erzeugen, wenn man das Gas mittels konzentrierter Schwefelsäure von Ammoniak befreien will, ohne den in ihm suspendierten Teer vorher zu entfernen. Es sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, um zum Ziel zu gelangen, einerseits Zentrifugieren des Gases, wobei man das Gas nicht abkühlt, auf der anderen Seite ein Verfahren, welches darin besteht, daß man die Gase abkühlt, den Teer ausscheidet, das gleichzeitig entstehende Kondenswasser, welches reichlich Ammoniak enthält, in der üblichen Weise von Ammoniak befreit, dieses Ammoniak nachträglich in das von Teer befreite Gas wieder einleitet und schließlich das gesamte Ammoniak, d. h. also dasjenige, welches sich vorher, gleichzeitig mit Teer und Wasser, kondensiert hatte und ausgetrieben wurde, sowie dasjenige Ammoniak, welches im Gas noch enthalten war, der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure aussetzt. Von großer Wichtigkeit bei der Gewinnung des Ammonsulfats ist es, dafür zu sorgen, daß die Gase nicht zu feucht sind, damit das in ihnen enthaltene Wasser sich nicht kondensiert. Es muß also derartig gearbeitet werden, daß das gesamte Wasser, das in die Sättiger eintritt, die Sättiger auch wieder verläßt; daher muß eine solche Temperatur herrschen, daß eine Kondensation des Wassers nicht eintritt, weil sonst das Ammonsulfat sich nicht ausscheidet, sondern teilweise gelöst bleibt und daher durch Eindampfen gewonnen werden muß.

7. Die wichtigsten Bestandteile des Steinkohlenteers.

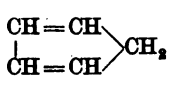
Es sei an dieser Stelle eine Übersicht über die Bestandteile des Teers vorausgeschickt, jedoch nur über die Verbindungen, welche, sei es aus technischen, sei es aus wissenschaftlichen Gründen, von Interesse sind.

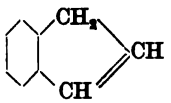
1. Kohlenwasserstoffe.

a) Zyklopentadiën, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 42,5°. Das Zyklopentadiën hat die Formel (1) und ist von großem theoretischem Interesse (siehe S. 266). Der Körper geht sehr leicht durch Polymerisation über in das

b) Dizyklopentadiën, $C_{10}H_{16}$, mit dem Schmelzpunkt 40,5° und dem Siedepunkt 170°. Es kann wieder depolymerisiert werden zum Zyklopentadiën. Ein Körper, der dem Zyklopentadiën nahesteht, ist

c) das Inden von der Zusammensetzung C_9H_8 und der Formel (2).

(1) 

(2) 

Es siedet bei 182° und erstarrt bei — 2°; in größeren Mengen findet es sich in den Leichtölrückständen und infolge seiner Flüchtigkeit auch im Leuchtgas. Es ist übrigens, z. B. gegen Licht, sehr empfindlich und vor allem sehr leicht polymerisierbar. Wir werden später einem Säure-

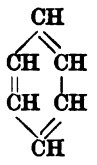
farbstoff begegnen, der sich vom Inden zwar ableitet, aber nicht aus Inden hergestellt wird. Außerdem ist Inden auch noch in anderer Richtung brauchbar, z. B. als Bestandteil von Küpenfarbstoffen.

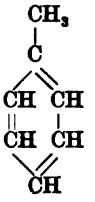
Für die Teerfarbenindustrie sehr wichtige Kohlenwasserstoffe sind:

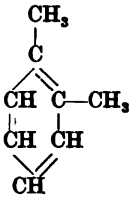
d) Benzol, C_6H_6 (1), Schmelzpunkt 7°, Siedepunkt 81,1°.

e) Toluol, C_7H_8 (2), flüssig, Siedepunkt 111°.

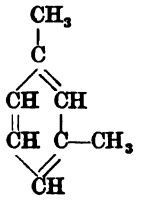
f) Die drei Xylole, C_8H_{10}, flüssig; Siedepunkt für o-Xylol (3) 143°, für m-Xylol (4) 139°, für p-Xylol (5) 137,5—138°.

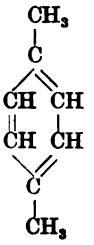
(1) 

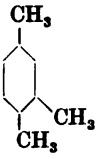
(2) 

(3) 

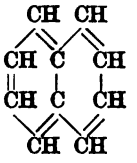
Die drei isomeren Xylole haben, wie man sieht, Siedepunkte, welche sehr nahe beieinander liegen, und welche es unmöglich machen, die Isomeren lediglich durch Destillation zu trennen; sie müssen daher mittels chemischer Mittel getrennt werden, z. B. auf dem Wege der partiellen Sulfonierung und nachfolgenden Entsulfonierung.

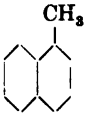
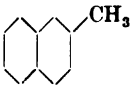
(4) 

(5) 

(6) 

g) Cumol, C_9H_{12}. Das ψ-Cumol besitzt den Siedepunkt 168° und die Formel (6); es ist also unsymmetrisch gebaut.

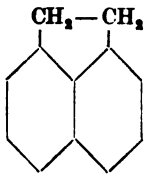
(7) 

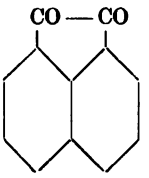
(8)  und 

h) Naphthalin, $C_{10}H_8$, entsprechend der Konstitutionsformel (7); Schmelzpunkt 80°, Siedepunkt 218°.

i) Von Interesse könnten vielleicht in Zukunft die beiden Methylnaphthaline (α und β) sein (8).

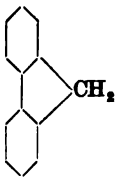
k) Neuerdings hat ein Körper, der als Naphthalinderivat anzusehen ist, technisches Interesse erlangt, das Azenaphthen, $C_{12}H_{10}$, von der Formel (1), dem Schmelzpunkt 90° und dem Siedepunkt 277,5°.

(1) 

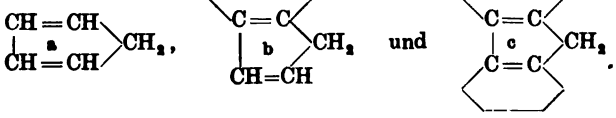
(2) 

Das Azenaphthen ist durch Oxydation in Azenaphthenchinon (2) überführbar, welches als Ausgangsmaterial für Küpenfarbstoffe Bedeutung besitzt. Dieses Chinon kondensiert sich mit gewissen Komponenten, die für die Darstellung von Küpenfarbstoffen in Betracht kommen, in ähnlicher Weise wie das Isatin und liefert dabei höchst wertvolle rote Farbstoffe derart, daß das Azenaphthen heute ein sehr gesuchter Körper, leider aber auch sehr teuer ist[1]).

l) Dann wäre noch das Fluoren zu erwähnen, $C_{13}H_{10}$, von der Formel (3) mit dem Schmelzpunkt 113° und dem Siedepunkt 295°.

(3) 

Das Fluoren ist ein Abkömmling des Diphenyls und gleichzeitig des Diphenylmethans. Man kann es auch auf das Zyklopentadiën (siehe oben) zurückführen und hat dann die Reihe: Zyklopentadiën (a), Inden (b), Fluoren (c), entsprechend den Formeln (4).

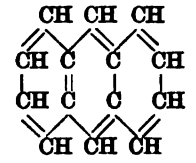
(4) 

[1]) Von Naphthalin kostet z. B. das Kilogramm etwa 10—12 Pf., von Azenaphthen hingegen immer noch einige Mark, da die Gewinnung und Reinigung des Azenaphthens, das zudem nur in ziemlich geringen Mengen im Teer vorkommt, mit ziemlich großen Schwierigkeiten verbunden ist. Man sieht übrigens auch hier wieder, daß Nebenprodukte, die zunächst nur wissenschaftliches Interesse hatten, unter Umständen doch zu großer technischer Bedeutung gelangen können. Ähnlich verhält es sich mit dem Karbazol (siehe unten), das bisher als ein sehr lästiger Begleiter des Anthrazens angesehen werden mußte, und das nun ein sehr wichtiges Material zur Herstellung sehr wertvoller blauer Küpenfarbstoffe geworden ist, die in einzelnen Beziehungen dem Indigo sogar überlegen sind.

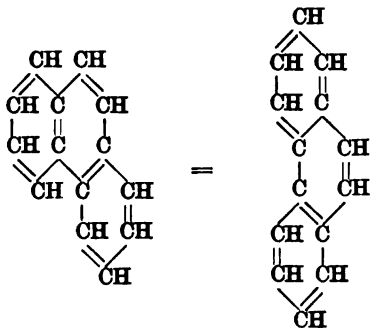
m) Nun käme einer der wichtigsten Kohlenwasserstoffe, das Anthrazen, $C_{14}H_{10}$ (1), Schmelzpunkt 213°, Siedepunkt 360°. Es bildet das Ausgangsmaterial für die große Klasse der Alizarinfarbstoffe (siehe S. 317ff.).

n) Dem Anthrazen nahe verwandt ist das Phenanthren (2), welches analog dem Anthrazen dadurch entstanden gedacht werden kann, daß sich an das Naphthalin ein weiterer Benzolkern, aber in anderer Richtung als beim Anthrazen, angegliedert hat. Man wird den Unterschied zwischen den beiden Isomeren, Anthrazen und Phenanthren, sofort erkennen:

(1)



(2)

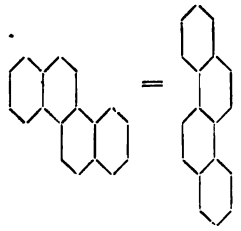


Das Phenanthren, das, man kann sagen leider, bisher noch keine technische Verwendung gefunden hat, ist deshalb noch von besonderem Interesse, weil, wie neuere Untersuchungen ergeben haben, das Morphium und die diesem Heilmittel nahestehenden Alkaloide sich als Phenanthrenabkömmlinge erwiesen haben.

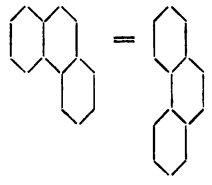
Des wissenschaftlichen Interesses halber seien noch einige vom Phenanthren sich ableitende Verbindungen angeführt; zunächst

o) das Chrysen, $C_{18}H_{12}$, vom Schmelzpunkt 250° und Siedepunkt 436°. Entsprechend der Formel (3) leitet es sich vom Phenanthren (4) in der Weise ab, daß ein äußerer Benzol- durch einen Naphthalinkern ersetzt wird. Dem Chrysen nahe steht

(3)



(4)

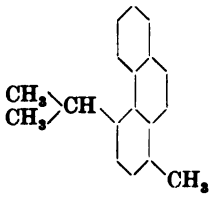


p) das Reten, $C_{18}H_{18}$, mit dem Schmelzpunkt 98—99° und dem Siedepunkt 350°, das ein gewisses Interesse deshalb besitzt, weil die Ansicht geäußert worden ist, daß die Steinkohle zum sehr großen Teil aus Reten bestehe, was aber wohl zunächst noch bezweifelt werden

muß. Das Reten ist das Methyl-Isopropylderivat des Phenanthrens, entsprechend der Formel (1).

Zum Schluß dieser Kohlenwasserstoffreihe sei noch ein Körper angeführt:

q) das Picen, $C_{22}H_{18}$, welches gleichfalls als Phenanthrenderivat erkannt wurde, und welches den Naphthalinkern an Stelle eines Benzolkernes nicht nur einmal, sondern zweimal enthält. Es hat den Schmelzpunkt 364° und den Siedepunkt 518—520°. Seine Konstitution entspricht der Formel (2).

(1) 

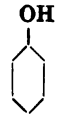
(2)

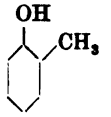
An die Kohlenwasserstoffe schließen sich diejenigen Verbindungen an, welche außer Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch Sauerstoff enthalten. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen sind zum Teil ausgesprochene Säuren, zum Teil neutral.

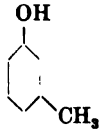
α) Verbindungen von saurem Charakter.

Erwähnt sei zunächst das Phenol, C_6H_6O, von der Konstitution (3) mit dem Schmelzpunkt 42° und dem Siedepunkt 184°.

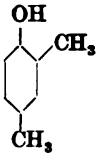
Es schließen sich an die Homologen des Phenols, die Kresole, C_7H_8O; für o-Kresol (4) ist der Schmelzpunkt 32°, der Siedepunkt 187°; für m-Kresol (5) der Schmelzpunkt 34°, der Siedepunkt 202°; für p-Kresol (6) der Schmelzpunkt 36°, der Siedepunkt 201°.

(3) 

(4) 

(5) 

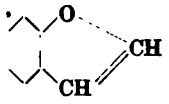
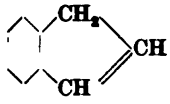
(6)

(7) 

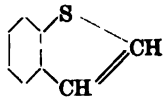
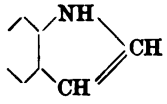
Man hat hier zwar ähnliche, jedoch nicht ganz gleiche Verhältnisse wie bei den drei isomeren Xylolen; denn das o-Kresol hat doch immerhin einen wesentlich niedrigeren Siedepunkt, welcher so weit entfernt ist von dem des m- und p-Kresols, daß es möglich ist, das o-Kresol ziemlich vollkommen durch Destillation abzutrennen, während die Siedepunkte des m- und p-Kresols so nahe beieinander liegen, daß eine Trennung sich nur durch Anwendung chemischer Mittel ermöglichen läßt (siehe S. 42). Neuerdings ist noch ein weiteres Homologes, das Xylenol von der Konstitution (7), näher untersucht worden.

β) Sauerstoffverbindungen, die neutral reagieren.

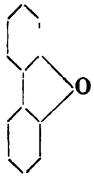
Hier ist von Interesse das Kumaron, d. i. diejenige Verbindung, welche bei der Teerölwäsche durch konzentrierte Schwefelsäure polymerisiert wird und dabei das wertvolle Kumaronharz liefert (siehe S. 28). Es hat die Formel C_8H_6O, entsprechend der Konstitution (1), und steht, wie man sieht, dem Inden (2) nahe, insofern, als die CH_2-Gruppe dieses

(1)  (2) 

Kohlenwasserstoffes bei ihm durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt ist. Das Kumaron besitzt ein gewisses theoretisches Interesse auch dadurch, daß es dem Thionaphthen (3) und Indol (4) nahesteht.

(3)  (4) 

Von sonstigen neutralen sauerstoffhaltigen Verbindungen sei nur noch das Diphenylenoxyd erwähnt, weil es, seiner Konstitution (4)

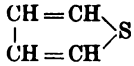
(5) 

nach, sozusagen in eine Reihe gehört mit dem Karbazol (siehe unten) und Fluoren.

Das Diphenylenoxyd hat technisch keine Bedeutung; es besitzt die Formel $C_{12}H_8O$, den Schmelzpunkt 81—85° (es ist offenbar noch nicht in ganz reinem Zustande dargestellt) und den Siedepunkt 275,5°.

Schwefelhaltige Verbindungen.

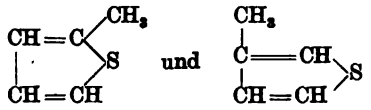
Man könnte auch hier unterscheiden zwischen sauren und neutralen Verbindungen; die ersteren, die den aromatischen Phenolen entsprechen, spielen aber keine Rolle. Von den neutral reagierenden ist von beson-

(6) 

derer Wichtigkeit das Thiophen, C_4H_4S, von der Konstitution (5), eine Verbindung, die einen schwefelhaltigen Fünferring darstellt.

Der Siedepunkt (84°) liegt dem des Benzols (81,1°) sehr nahe. Aus diesem Umstande leiten sich auch die großen Schwierigkeiten ab, die der Gewinnung von ganz reinem, Thiophen-freiem Benzol entgegenstehen. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Thiophen verharzt;

über den Nachweis des Thiophens in Benzol siehe S. 59. Bemerkenswert ist, daß sich auch ein toluolähnlicher Körper im Teer vorfindet, das Thiotolen, C_5H_6S, das in zwei Isomeren auftritt (1). Beide sind

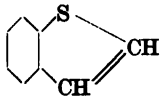
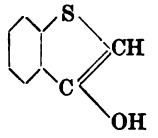
(1)  und

flüssig und sieden angeblich bei 113° (Toluol siedet bei 111°).

Im Teer finden sich von Homologen des Thiophens ferner noch die Thioxene von der Formel C_6H_8S, von denen es auch verschiedene Isomere gibt, Flüssigkeiten mit dem Siedepunkt 135—137°. Die Thioxene reichen also mit ihren Siedepunkten wieder an die Xylole heran. Infolgedessen zeigen sich auch diese sehr häufig verunreinigt durch die Dimethylthiophene.

Zum Schluß sei noch ein Analogon des Thiophens erwähnt, das Thionaphthen, C_8H_6S (2), mit dem Schmelzpunkt 30—31° und dem Siedepunkt 220—221°. Bemerkenswert ist, daß auch dieses Analogon einen Siedepunkt aufweist, der sehr nahe dem des Naphthalins (218°) liegt.

Das Thionaphthen hat zwar als solches kein unmittelbares technisches Interesse, wohl aber als Grundsubstanz des sog. α-Oxythio-

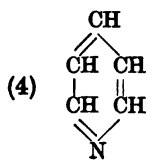
(2)  (3) 

naphthens (3), das sich sehr leicht in Küpenfarbstoffe, die Thioindigofarbstoffe, überführen läßt, die dem Indigo entsprechen.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

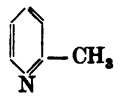
Man kann hierbei von denjenigen stickstoffhaltigen Verbindungen absehen, die zwar für die Technik eine sehr große Bedeutung haben, die im Teer selbst aber nur in unerheblichen Mengen enthalten sind und daher eine sehr geringe Rolle spielen, weil man sie, wie z. B. das Anilin oder die Toluidine, Xylidine, Naphthylamine usw., nicht unmittelbar aus dem Teer gewinnt, sondern erst mittelbar, mit Hilfe chemischer Reaktionen aus N-freien Ausgangsstoffen, also auf synthetischem Wege.

Zunächst sei angeführt das Pyridin, C_5H_5N (4), eine Flüssigkeit vom

(4) 

Siedepunkt 116,7°. Es sei bemerkt, daß Pyridin mit Wasser eine lockere chemische Verbindung (Hydrat?) gibt, von anderem Siedepunkt, und daß andererseits Pyridin auch mit Phenol angeblich eine Art chemische Verbindung liefert, welche bei ziemlich hohen Temperaturen siedet, ein Umstand, der es erklärt, daß man das Pyridin bisweilen in Teerfraktionen vorfindet, in die es seinem niedrigen Siedepunkt nach gar nicht hineingehört.

Von den drei isomeren Methylpyridinen, dem α-, β- und γ-Pi-

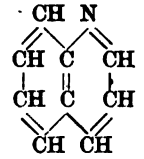
(1) 

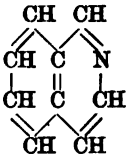
kolin, scheint das α-Pikolin (1) vom Siedepunkt 135° am reichlichsten vorzukommen.

Die Dimethylpyridine, die Lutidine, C_7H_9N, die natürlich auch in verschiedenen Isomeren auftreten, sind flüssig und sieden zwischen 143 und 170°.

Die Trimethylpyridine nennt man Kollidine (von Collum, der Leim, weil sie aus leimhaltigen Substanzen erhalten wurden). Die isomeren Kollidine, $C_8H_{10}N$, sind Flüssigkeiten vom Siedepunkt 165—188°.

Von besonderem, allerdings vorwiegend theoretischem Interesse, als Grundsubstanz wichtiger Heil- und Farbstoffe, ist das Chinolin, C_9H_7N, von der Formel (2), eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 239°.

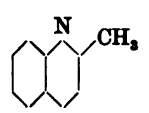
(2) 

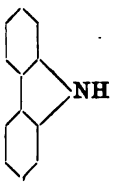
(3) 

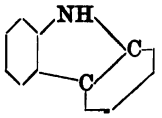
Mit ihm isomer ist das Isochinolin (3) vom Schmelzpunkt 28° und dem Siedepunkt 236°. Auch dieses ist als Grundsubstanz wichtiger Alkaloide (siehe auch Berberin) von Bedeutung.

Ein Homologes des Chinolins ist das Chinaldin, $C_{10}H_9N$, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 243° und der Konstitution (4), also ein α-Methylchinolin.

Von den höher molekularen Stickstoffverbindungen ist bemerkenswert das Karbazol, $C_{12}H_9N$, vom Schmelzpunkt 238° und dem Siedepunkt 355°, das durch die Erfindung der Hydronblaufarbstoffe und analoger Küpenfarbstoffe sehr wichtig geworden ist. Es hat die Konstitution (5), ist also ein Indol, an dessen Pyrrolring noch ein

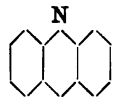
(4) 

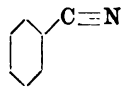
(5) 

oder 

Benzolkern angegliedert ist. Auch die nähere Beziehung zum Phenanthren ist sehr leicht ersichtlich und ebenso zum Fluoren und Diphenylenoxyd.

Zum Schluß wäre noch, um die Reihe der Stickstoffbasen abzuschließen, das Akridin (von acer = scharf, wegen seines Geschmacks), $C_{13}H_9N$ (1), vom Schmelzpunkt 107° und dem Siedepunkt über 360°, zu

(1) 

(2) 

erwähnen. Es hat als solches keine Bedeutung, wohl aber als ein mehreren Farbstoffen zugrunde liegendes Chromogen (siehe Akridinfarbstoffe S. 308).

Endlich ein neutraler Körper, der eine gewisse Bedeutung hat, das Benzonitril, C_7H_5N, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 193° und der Konstitution (2). Durch Verseifung zerfällt das Benzonitril in Benzoesäure und Ammoniak.

8. Die Prüfung der Teerprodukte auf Reinheit.

Wir haben bisher eine Reihe von chemischen Stoffen kennen gelernt, die dem Teer entstammen und die als Ausgangsmaterialien bei der Darstellung von Zwischenprodukten der Teerfarbenfabrikation dienen. Zunächst seien hier einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. Man kann bekanntlich technisch sehr verschieden verfahren, wenn man auf chemischem Wege aus einem Material ein anderes herstellen will. Es gibt Fälle, wo es sehr wünschenswert ist, ein absolut reines Material zu verwenden, es gibt aber auch Fälle, wo man von einem mehr oder minder unreinen Material ausgehen und doch durch geeignete Verfahren dazu gelangen kann, ein für technische Zwecke genügend reines Endprodukt zu gewinnen. Es ist unter Umständen nicht leicht, ein absolut reines Produkt herzustellen; jedenfalls würde die Gewinnung eines wirklich 100%igen Materials manchmal mit großen Schwierigkeiten verbunden sein. Wir werden später auch bei der Farbstoffdarstellung sehen, daß man in den meisten Fällen unbedenklich davon absehen kann, einen absolut reinen Farbstoff zu erzeugen. Man wird sich sehr oft ganz unbedenklich salzhaltiger Handelsware oder der wasserhaltigen Pasten usw. bedienen. Ähnlich ist es mit den Zwischenprodukten. In zahlreichen Fällen wird man auch bei ihnen von der Verwendung eines ganz reinen Materials absehen und sich mit weniger reinen Produkten begnügen können. Immerhin wird es sehr wesentlich sein, ehe man ein Produkt verarbeitet, sich zu vergewissern, in welchem Zustande der Reinheit es sich befindet, und welcher Art die Verunreinigungen sind, und zwar schon deshalb,

weil die Art der Verarbeitung unter Umständen wesentlich davon abhängt. Infolgedessen haben sich gewisse Bestimmungsmethoden einer sehr ausgiebigen Bearbeitung erfreut, und es sind insbesondere auch gewisse Normen festgesetzt worden bezüglich der Art und Weise, wie man die Bestimmung der Teerprodukte vornehmen soll.

Um mit dem Benzol zu beginnen, so ist das Benzol ein einheitlicher chemischer Körper, mit ganz bestimmten Eigenschaften, z. B. bezüglich des Siedepunktes, des Schmelzpunktes und des spezifischen Gewichtes. Man kann von reinem Benzol des Handels verlangen, daß seine physikalischen Konstanten der Norm entsprechen; man wird es vor allem prüfen auf seinen Siedepunkt und seine Siedegrenzen (siehe S. 31). — Eine Verunreinigung, die man in mehr oder minder hohem Betrag in den Benzolkohlenwasserstoffen häufig vorfindet, sind die sog. „Paraffine", worunter man in diesem Falle nicht nur die eigentlichen Paraffine versteht, sondern alle im Benzol enthaltenen Verbindungen, die nicht nitrierbar sind. Man prüft allerdings den Gehalt der Benzolkohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol usw.) nicht mittels der Nitrierungsprobe, sondern man bestimmt diese Verunreinigungen dadurch, daß man die Kohlenwasserstoffe sulfoniert, und zwar mittels einer Schwefelsäure von 20% SO_3, unter ganz bestimmten Bedingungen. Bei der Behandlung mit dieser Schwefelsäure werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe sulfoniert, während die Paraffine als nicht sulfonierbare Öle zurückbleiben, deren Menge dann leicht bestimmt werden kann. Was die Menge dieser Paraffine anlangt, so hat man gewisse zulässige Grenzen festgesetzt, die hier kurz angeführt seien. Paraffine finden sich in den Xylolen bis zu 3%, im Benzol und Toluol normalerweise jedoch nur in Mengen bis zu $^1/_{10}$—1%. Was die Siedepunkte der hier etwa in Betracht kommenden wirklichen Paraffine anlangt, so siedet normales Hexan bei 71°, Heptan bei 98,4°, Oktan bei 125,5°, Nonan bei 149,5°, Dekan bei 173°.

Die spezifischen Gewichte der Paraffine sind erheblich geringer als die der aromatischen Kohlenwasserstoffe von gleicher Kohlenstoffzahl. Bei 0° beträgt das spezifische Gewicht von Heptan 0,7006, von Oktan 0,7188, von Nonan 0,733, von Dekan 0,7456. (Benzol 0,899.)

Wenn daher die spezifischen Gewichte der aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht stimmen, so ist das ein sicheres Zeichen dafür, daß Fremdkörper vorhanden sind. Sind die spezifischen Gewichte geringer als der Norm entspricht, so sind wahrscheinlich Paraffine vorhanden; sind sie höher, so darf man die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff vermuten. Schwefelkohlenstoff, CS_2, siedet bei 47°. Er findet sich aber trotz der großen Siedepunktsdifferenz sehr leicht in den niederen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe und kann bestimmt werden mittels alkoholischen Kalis oder mittels Phenylhydrazin. Er reagiert ferner mit Ammoniak, und es ist vor einigen Jahren von Schwalbe der Vorschlag gemacht worden, den Schwefelkohlenstoff durch feuchtes Ammoniak aus Benzol zu entfernen.

Die verschiedenen Reaktionen, um die es sich hier handelt, sind die folgenden:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5 \cdot OH \rightarrow \begin{matrix} SK \\ C=S \\ OC_2H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Aus Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali entsteht das sog. Kaliumäthylxanthogenat, das seinen Namen daher hat, weil dieses Kaliumxanthogenat beim Umsetzen mit Kupfervitriol übergeht in ein gelbes Kupferxanthogenat:

$$2\,K \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5 + CuSO_4 \rightarrow Cu(S \cdot CS \cdot OC_2H_5)_2 + K_2SO_4.$$

Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes gründet sich also auf die Überführung des Schwefelkohlenstoffes in das Kaliumäthylxanthogenat, welches dann mit Kupfervitriol nach der Tüpfelmethode titriert werden kann.

Von den früher erwähnten Handelsbenzolen darf das 90er-Benzol an Schwefelkohlenstoff zwischen 0,2—1% und das 50er-Benzol nicht über 0,5% enthalten. Die höher siedenden Handelsbenzole sollen frei sein von Schwefelkohlenstoff.

Eine andere Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes beruht darauf, daß der Schwefelkohlenstoff mit Phenylhydrazin reagiert, gemäß dem Schema:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + CS_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2H$$

oder

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot SH.$$

Es entsteht eine Phenylhydrazin-N-Thiokarbonsäure, die sog. Phenylsulfokarbazinsäure, die der Phenylkarbazinsäure:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot OH$$

entspricht und die mit einem 2. Molekül Phenylhydrazin das entsprechende Salz bildet. Es reagiert also 1 Mol. CS_2 mit 2 Mol. $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ zu phenylsulfokarbazinsaurem Phenylhydrazin:

$$\begin{matrix} SH \cdot H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ C=S \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Schließlich sei erwähnt die Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. Es ist dies eine Reaktion, die der des Phenylhydrazins, das ja als substituiertes Ammoniak aufgefaßt werden kann, bis zu einem gewissen Grade entspricht:

$$NH_3 + CS_2 \rightarrow N \equiv C \cdot SH + H_2S.$$

Es entsteht die Rhodanwasserstoffsäure, vielleicht über den Zwischenkörper $NH_2 \cdot CS \cdot SH$ hinweg, der unter Abspaltung von H_2S zerfällt nach dem Schema:

$$NH_2 \cdot CS \cdot SH \rightarrow N \equiv C \cdot SH + H_2S.$$

Die Rhodanwasserstoffsäure verbindet sich mit einem 2. Molekül Ammoniak zu Rhodanammonium, so daß die Gesamtreaktion zwischen CS_2 und NH_3 verläuft nach dem Schema:

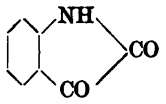
$$CS_2 + 4\,NH_3 \rightarrow N{\equiv}C \cdot S \cdot NH_4 + (NH_4)_2\,S\,.$$

Zur analytischen Bestimmung des CS_2 wird man in der Regel das Xanthogenatverfahren anwenden; in der Technik jedoch andererseits ein billiges Verfahren, das geeignet ist, das Benzol vollkommen von seinen Begleitern zu befreien.

Ein anderer Körper, der vielfach noch im Benzol enthalten ist und der sich gleichfalls nur schwer aus ihm entfernen läßt, ist das Thiophen, das bereits als Bestandteil des Steinkohlenteers erwähnt wurde (siehe S. 53). Das Thiophen soll durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, also durch die mehrfach geschilderte Wäsche entfernt werden zugleich mit dem Kumaron, Inden, Zyklopentadiën usw. Da Thiophen jedoch schwierig und nur durch sehr sorgfältiges Waschen zu entfernen ist, so gibt es eine Menge von Benzolen, die noch Thiophen enthalten, die also nicht genügend mit Schwefelsäure gewaschen sind. Um in diesen unreinen Benzolen das noch vorhandene Thiophen nachzuweisen, bedient man sich der sog. Indopheninreaktion. Sie beruht auf der Tatsache, daß Thiophen mit gewissen ringförmigen Ketonen, z. B. mit Phenanthrenchinon, vor allem aber mit Isatin (1) in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure sehr stark gefärbte Verbindungen liefert, für deren Konstitution Liebermann Formeln vorschlug.

Mit Quecksilberazetat, $Hg(O \cdot OC \cdot CH_3)_2$, bildet Thiophen eine Doppelverbindung der Formel $C_4H_3SHg(OOC \cdot CH_3)Hg \cdot OH$, die durch Erhitzen mit Salzsäure wieder zerlegt wird in Thiophen und $HgCl_2$. Trotzdem scheint das Quecksilberazetat zur quantitativen Bestimmung des Thiophens nach Angabe von Schwalbe nicht geeignet zu sein.

Eine weitere Probe, die man bei der Feststellung der Reinheit des Benzols anwendet, ist das Verhalten gegen Brom. Ungesättigte Verbindungen reagieren bekanntlich sehr leicht mit Brom, so daß, wenn man zu einer ungesättigten Verbindung Brom hinzugibt, das Brom unter Entfärbung verschwindet.

(1) 

(2) $\begin{matrix} CH_2{=}CH_2 \\ +\,Br{-}Br \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ | \quad\quad | \\ Br \quad\quad Br \end{matrix}$

Als einfachstes Beispiel sei angeführt die Anlagerung von Brom an Äthylen (2).

Man kann also aus der Menge des Broms, das man zusetzen kann, bis eine bleibende Färbung durch Brom auftritt, den Betrag an ungesättigten Verbindungen erkennen[1]).

[1]) Man nimmt zur Titration eine Bromlauge, die folgende Zusammensetzung hat: $5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2SO_4$, also eine Mischung aus Kaliumbromid, Kaliumbromat und Schwefelsäure. Die Schwefelsäure setzt die Bromwasserstoffsäure und

Diese Titration mit Brom hat aber ihre Grenzen insofern, als die höheren Homologen, auch wenn sie keine ungesättigten, d. h. bromaddierenden Verbindungen enthalten, selbst mit Brom reagieren, so daß also reines Xylol oder reines Cumol usw. scheinbar ungesättigte Bestandteile enthält. Es liegt bei den höheren Homologen also eine Reaktion zwischen Brom und den aromatischen Kohlenwasserstoffen, nicht mit den ungesättigten Verbindungen, den Olefinen, vor.

Eine wichtige Probe zur Beurteilung des Reinheitszustandes der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure. Wenn die Kohlenwasserstoffe nicht oder nur mangelhaft gewaschen worden sind, dann geben sie mit konzentrierter Schwefelsäure eine mehr oder minder intensive Färbung. Es ist dies eine sehr empfindliche Probe. Man vergleicht, um einen bestimmten objektiven Maßstab zu haben, die Färbung, die beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure auftritt, mit der Färbung einer Lösung von Kaliumbichromat in 50%iger Schwefelsäure.

Daß auch der Geruch und die Farbe für die Beurteilung der Reinheit des Benzols eine große Rolle spielen, ist selbstverständlich.

Ähnliche Kriterien wie für das Benzol und seine Homologen gelten auch für das Naphthalin, wobei allerdings der unterschiedlichen Natur der beiden Kohlenwasserstoffe Rechnung getragen werden muß. Man nimmt beim Naphthalin nicht den Schmelzpunkt selbst, sondern den Erstarrungspunkt als maßgebend an.[1])

Bei der Karbolsäure kommt folgendes in Betracht: Schmelzpunkt (42°) und Siedepunkt (184°); dann die Farbe (es soll farblos, nicht rötlich sein), der Geruch (es soll nicht nach S-haltigen Verbindungen riechen), die Löslichkeit in Wasser (1 : 15 bei 15°) und die Löslichkeit in 10proz. Natron- oder Kalilauge (es muß ein Teil Phenol in 4 Teilen 10proz. Natronlauge oder Kalilauge vollkommen löslich sein); auch auf Zusatz von Wasser darf keine Trübung eintreten.

Das Anthrazen ist eines von den wenigen Beispielen, bei denen die Technik sich damit begnügen kann und wohl aus Gründen der Zweckmäßigkeit begnügen muß, ein unreines Material weiter zu verarbeiten, indem es der Technik gelingt, durch eine eigenartige Gestaltung des Verfahrens aus dem unreinen Anthrazen ein reines Anthrachinon zu ge-

---

die Bromsäure in Freiheit und alsdann entsteht freies Brom nach der Gleichung $HBrO_3 + 5\,HBr \rightarrow 6\,Br + 3\,H_2O$, und zwar werden die Mengenverhältnisse dieser Bromlösung so geregelt, daß 8 g Brom in 1 Liter enthalten sind.

[1]) Man erwärmt also das Naphthalin so lange, bis es nahezu geschmolzen ist, steckt dann das Thermometer hinein und beobachtet, bei welcher Temperatur die Kristallisation beginnt. Selbst wenn das Naphthalin anfänglich unterkühlt ist, tritt später beim Kristallisieren eine Steigerung der Temperatur bis zum Erstarrungspunkt ein, so daß man eine ganz sichere Kontrolle hat. Bei Naphthalin spielt auch der Geruch eine große Rolle. Weiterhin soll Naphthalin, wenn es auf Papier liegend sich verflüchtigt, keine Flecken hinterlassen, weder farbige noch ölige. Ferner soll es nicht irgendwie gefärbt, sondern weiß sein, und bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure soll es sich nicht färben.

winnen. Wird das Anthrazen oxydiert zu Anthrachinon, so wird ein Teil der Nebenprodukte zerstört, d. h. verbrannt zu CO_2 und H_2O, ein anderer Teil wird mit Schwefelsäure in wasserlösliche Sulfonsäuren übergeführt[1]).

II. Kapitel.

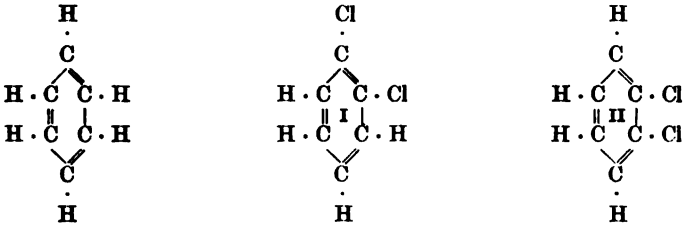
Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation.

1. Theoretische Betrachtungen über den Benzolkern.

Ehe wir mit der Schilderung der Reaktionen beginnen, die dazu dienen, die im Teer enthaltenen Ausgangsmaterialien in die Zwischenprodukte für die Farbenfabrikation überzuführen, seien einige Bemerkungen vorausgeschickt über den Benzolkern, die Substitution des Benzolkerns und die Isomerieverhältnisse.

In der Regel wird der Benzolkern in der Weise aufgefaßt, daß 6 Atome Kohlenstoff in Form eines Sechsecks miteinander verbunden sind, daß jedes Atom Kohlenstoff 1 Atom Wasserstoff bei sich hat und daß zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen einfache Bindungen mit Doppelbindungen abwechseln (1). Diese Benzolformel wurde seiner-

(1)

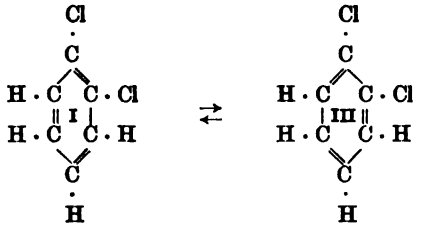


zeit von Kekulé aufgestellt. Wenn wir nun z. B. das Monochlorbenzol ins Auge fassen, so werden wir sehen, daß es nur ein derartiges Monochlorbenzol geben kann; es ist ganz gleichgültig, welches der 6 Atome Wasserstoff wir durch Chlor ersetzen. Sobald wir dagegen zu den Disubstitutionsprodukten übergehen, z. B. zum Dichlorbenzol, so wird es scheinbar nach der Kekuléschen Formel einen Unterschied ausmachen, ob das Dichlorbenzol die Formel I hat oder die Formel II.

[1]) Zur quantitativen Bestimmung des Anthrazengehaltes im Rohanthrazen oxydiert man das Rohanthrazen, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure. Das entstandene Rohanthrachinon wird ausgewaschen mit Wasser und Natronlauge, um die Karbonsäuren, die sich als Nebenprodukte gebildet haben, zu entfernen. Dann wird das Anthrachinon sulfoniert mit einer 15% SO_3 enthaltenden Schwefelsäure; dadurch werden die oxydierten Verunreinigungen sulfoniert, während das Anthrachinon unangegriffen bleibt. Die wasserlöslichen Sulfonsäuren werden durch Auswaschen mit Wasser und Kalilauge entfernt, das Anthrachinon bleibt in ziemlich reiner Form zurück und kann nach der Sublimation quantitativ bestimmt werden.

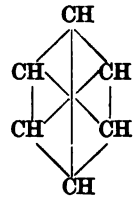
In der Formel I befinden sich die beiden Chloratome an 2 Kohlenstoffatomen, die doppelt miteinander verbunden sind, in Formel II haben wir als Chlorträger 2 Atome Kohlenstoff, die zwischen sich nur eine einfache Bindung aufweisen. Man stößt also, wenn man die Kekulésche Benzolformel zugrunde legt, auf gewisse Schwierigkeiten, indem es nicht erklärlich erscheint, warum es, soweit wenigstens die bisherigen Erfahrungen reichen, nur ein o-Dichlorbenzol gibt, obwohl man nach Kekulés Formel zwei Isomere zu erwarten hätte. Kekulé hat sich nun geholfen, indem er sagte, das Dichlorbenzol ist eine Verbindung, in der Schwingungen stattfinden in der Weise, daß die doppelten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen fortgesetzt ihre Lage mit den einfachen Bindungen tauschen (1), wobei leicht zu erkennen ist, daß

(1)

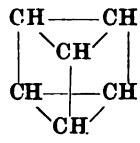


das aus dem Dichlorbenzol I durch einen solchen Bindungswechsel entstandene Dichlorbenzol III identisch ist mit Dichlorbenzol II, das seinerseits beim nächsten Bindungsaustausch wieder in Dichlorbenzol I übergeht. Es findet also ein fortwährendes Schwingen der Bindungen statt, so daß die Dichlorbenzole I, II und III identisch sein müssen. Dies die Erklärung von Kekulé. Man hat aber noch nach anderen Formeln für Benzol gesucht; z. B. hat Claus eine Formel (2) aufge-

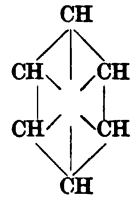
(2)



(3)



(4)

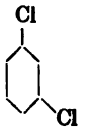


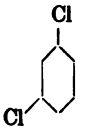
stellt, in welcher die sog. diagonalen Bindungen vorhanden sind, und die auch gewisse Beziehungen der p-ständigen Kohlenstoffatome zueinander zu erklären scheint. — Eine andere Formel ist die Prismenformel von Ladenburg (3), ferner hat man noch eine an die Clausse erinnernde zentrische Formel (4) vorgeschlagen (Armstrong-Baeyer), indem man über die Bindung der vierten Affinitäten der Kohlenstoffatome nichts Bestimmtes aussagt, sondern nur einen nach innen gerichteten Ausgleich der vierten Valenzen annimmt. Dies nur kurz, um die Schwierigkeiten ins Gedächtnis zu rufen, zu denen die Kekulésche Formel und das Benzolproblem überhaupt führen.

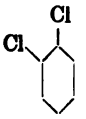
Neben dem o-Dichlorbenzol läßt die Kekulésche Theorie aber noch zwei andere isomere Dichlorbenzole voraussehen, und diese sind tatsächlich auch erhalten worden, man kennt sie beide, nämlich das m- und das p-Dichlorbenzol (1). Weitere Dichlorbenzole sind nicht vorauszusehen, weil das Dichlorbenzol 1, 5 (2) als Spiegelbild identisch ist mit 1,3 und das Spiegelbild 1,6 identisch mit dem Dichlorbenzol 1,2.

Wenn man nun von den Dichlor- zu den Trichlorbenzolen übergeht, wenn man also drei unter sich gleiche Substituenten einführt statt zwei, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

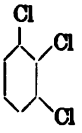
Wir wollen zunächst diejenigen Trichlorbenzole betrachten, welche sich vom 1, 2-Dichlorbenzol (3) ableiten. Wir haben dann zunächst

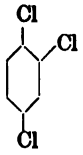
(1)  und

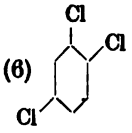
(2) 

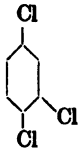
(3) 

das 1, 2, 3-Trichlorbenzol (4) und das 1, 2, 4-Trichlorbenzol (5). Das 1, 2, 5-Trichlorbenzol (6) ist gleich dem 1, 2, 4. Das 1, 2, 6-Trichlorbenzol ist zwar verschieden von den beiden letztgenannten (1, 2, 4 = 1, 2, 5); es ist aber identisch mit dem 1, 2, 3-Trichlorbenzol. Vom

(4) 

(5) 

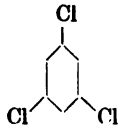
(6) 

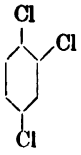
(7) 

o-Dichlorbenzol leiten sich also, wie man sieht, nur zwei unterschiedliche Trichlorbenzole ab.

Gehen wir zu den Trichlorbenzolen über, die sich von dem 1, 3-Dichlorbenzol ableiten, so haben wir das Trichlorbenzol 1, 2, 3, also dasselbe wie oben aus 1, 2-Dichlorbenzol; wir haben dann ferner das 1, 3, 4 (7); dies ist jedoch dasselbe wie das 1, 2, 4. Betrachten wir das 1, 3, 5-Trichlorbenzol (8), so sehen wir, daß wir erst in diesem ein neues Trichlorbenzol gewonnen haben. 1, 2, 3 ist das benachbarte oder vizinale, infolgedessen auch mit v bezeichnete Trichlorbenzol; 1, 2, 4 = 1, 2, 5 = 1, 3, 4 ist das unsymmetrische Trichlorbenzol (mit as bezeichnet), und 1, 3, 5 schließlich ist das symmetrische Trichlorbenzol (mit s bezeichnet). Geht man weiter zum 1, 3, 6-Trichlorbenzol, so sieht man, daß dieses wieder identisch ist mit dem 1, 2, 4.

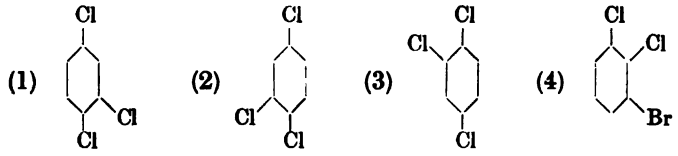
Vom p-Dichlorbenzol leitet sich ab zunächst das 1, 2, 4-Trichlorbenzol (9), das wir schon oben betrachtet haben als Abkömmling so-

(8) 

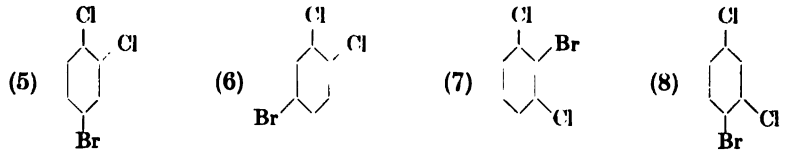
(9) 

wohl des o- wie des m-Dichlorbenzols, ferner das 1, 3, 4 (1), welches dem 1, 2, 4 entspricht; das 1, 4, 5 (2) ist wieder gleich dem 1, 2, 4, und man sieht ferner, daß auch das letzte, das 1, 4, 6 (3) identisch ist mit dem 1, 2, 4. Man erkennt hieraus also, es gibt überhaupt nur drei Trichlorbenzole, das benachbarte, das unsymmetrische und das symmetrische.

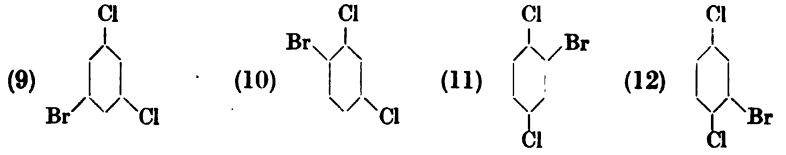
Anders ist die Sache, wenn man als dritten Substituenten einen solchen einführt, der vom Chlor verschieden ist, etwa Brom. Be-



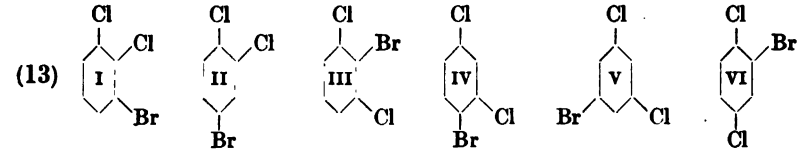
trachten wir die verschiedenen Bromdichlorbenzole, und zwar zunächst diejenigen Bromdichlorbenzole, die sich ableiten vom 1, 2-Dichlorbenzol. Wir haben zunächst das 1, 2, 3- (4), das 1, 2, 4- (5) und das 1, 2, 5-Bromdichlorbenzol (6), und es fragt sich, ist das 1, 2, 5 verschieden vom 1, 2, 4? Die Frage ist zu verneinen, und schließlich ist das 1, 2, 6



identisch mit dem 1, 2, 3. Wir betrachten nun die Bromdichlorbenzole, die sich vom m-Dichlorbenzol ableiten. Da ist erstens das 1, 3, 2 (7), dann das 1, 3, 4 (8), welches offensichtlich verschieden ist von dem 1, 3, 5 (9), das seinerseits auch verschieden ist von den anderen vorhergehenden, und wir haben endlich das 1, 3, 6 (10), das aber, wie man sieht, identisch ist mit dem 1, 3, 4; es fällt also fort.

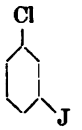


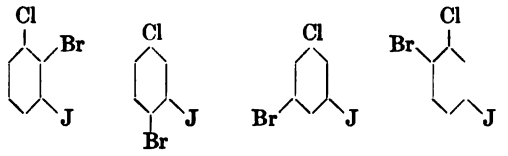
Betrachten wir schließlich diejenigen Bromdichlorbenzole, welche sich ableiten vom p-Dichlorbenzol. Da kommt zuerst in Betracht das 1, 4, 2 (11); das 1, 4, 3 (12) ist aber, wie man sieht, mit diesem identisch. 1, 4, 5 ist das Spiegelbild von 1, 4, 3 und ebenso 1, 4, 6 von 1, 4, 2. Wir haben also 6 verschiedene Bromdichlorbenzole, von denen 2 sich vom o-, 3 vom m- und 1 vom p-Dichlorbenzol ableiten (13). Noch anders



wird die Sache, d. h. noch mehr Isomere bilden sich, wenn wir drei verschiedene Substituenten anwenden. Es sei nur noch kurz angedeutet, wie man vorzugehen hat, um die dabei möglichen Isomeren zu bestimmen.

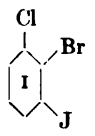
Wir betrachten als Beispiel die Chlorbromjodbenzole, welche die gleichen Ableitungen geben, sei es, daß man ausgeht 1. von dem Chlorbrombenzol, und zwar a) in der Stellung 1, 2, b) in der Stellung 1, 3 und c) in der Stellung 1, 4 (1,5 ist identisch mit 1, 3 und ebenso 1, 6 mit 1,2; diese beiden kommen also nicht weiter in Betracht) oder 2. von den Chlorjodbenzolen a) 1, 2, b) 1, 3 und c) 1, 4 oder schließlich von den drei Bromjodbenzolen a) 1, 2, b) 1, 3, c) 1, 4. Es seien nun willkürlich herausgegriffen diejenigen Chlorjodbrombenzole, die sich ableiten vom Chlorjodbenzol; unter 2 b (siehe oben) findet man z. B. die Bromchlorjodbenzole aus 1, 3-Chlorjodbenzol (1). Das Brom kann an 4 Stellen dieses Chlorjodbenzols eintreten, und man erhält die folgenden 4 Brom-

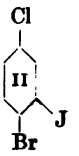
(1) 

(2) 

chlorjodbenzole: 1, 3, 2; 1, 3, 4; 1, 3, 5 und 1, 3, 6 (2). Alle diese 4 Isomeren sind voneinander verschieden; wir haben 1 vizinales, 1 symmetrisches und 2 asymmetrische Chlorjodbrombenzole; aber auch die beiden letzteren sind ganz wesentlich voneinander verschieden.

Es leiten sich also vom 1, 3-Chlorjodbenzol 4 Chlorbromjodbenzole ab. Es fragt sich aber, wenn man diese systematische Zusammenstellung macht, ob man diesen 4 Chlorbromjodbenzolen nicht schon einmal begegnet ist, indem man z. B. ausging von den Chlorbrombenzolen und diese jodierte. Und in der Tat erhält man das 1, 3, 2-Chlorjodbrombenzol (3), auch wenn man ausgeht, gemäß 1a, vom 1, 2-Chlorbrombenzol und nun das Jod eintreten läßt in die 3-Stellung; in diesem Falle erhält man als erstes Derivat bereits den Körper I; er scheidet daher als nicht mehr neu aus. Betrachten wir ferner das 1, 3, 4-Chlor-

(3) 

(4) 

jodbrombenzol II (4). Auch diesem wird man schon begegnet sein unter 1c, d. h. unter den Derivaten des 1, 4-Chlorbrombenzols, und zwar entsteht das vorgenannte 1, 3, 4-Chlorjodbrombenzol, falls Jod die 3-Stellung dieses 1, 4-Chlorbrombenzols besetzt. In gleicher Weise läßt sich zeigen, daß auch die beiden anderen Chlorjodbrombenzole 1, 3, 5

und 1, 3, 6 sich schon unter den Derivaten des 1, 3- bzw. 1, 2-Chlorbrombenzols befinden. Hieraus ergibt sich, daß aus 2b, d. h. vom 1, 3-Chlorjodbenzol, sich zwar vier verschiedene Chlorjodbrombenzole ableiten, daß aber, wenn man sie vergleicht mit den schon aus den Chlorbrombenzolen erhältlichen verschiedenen Isomeren, alle diese vier Derivate, als nicht mehr neu, fortfallen. Dadurch wird die Zahl der Isomeriefälle wesentlich eingeschränkt.

Die oben angeführten Beispiele werden genügen, um zu zeigen, wie man in systematischer Weise zu verfahren hat, um die Zahl der Möglichkeiten in sicherer Weise zu bestimmen.

2. Die Methoden zur Darstellung der Zwischenprodukte.

a) Die Halogenisierung.

Es werden hier nur diejenigen Methoden Erwähnung finden, die eine mehr oder minder große technische Bedeutung erlangt haben, sei es, daß sie zur Darstellung technischer Produkte dienen, sei es, daß sie bei der Identifizierung eine Rolle gespielt haben. Es werden also diejenigen Methoden der Halogenisierung, die nur ein rein wissenschaftliches Interesse haben und praktisch niemals angewendet wurden, hier beiseite gelassen werden.

Von den Halogenen scheidet das Fluor für die Farbentechnik eigentlich vollkommen aus, denn es sind in der Technik Fluorderivate bislang nur hergestellt worden behufs Gewinnung von pharmazeutischen Produkten. Von den übrigen drei Halogenen, Chlor, Brom und Jod, gelangt das Jod seines hohen Preises wegen nur in sehr seltenen Fällen zur Anwendung, obwohl es ja andererseits als Heilmittel eine sehr große Bedeutung hat und in seinen spezifischen Wirkungen gar nicht durch andere Halogene zu ersetzen ist. Sofern es sich um die Darstellung von Zwischenprodukten für die Teerfarbenfabrikation handelt, wird das Jod nur in Ausnahmefällen angewendet. Wir werden zwar sehen, daß einzelne Farbstoffe als Jodderivate wegen der schönen Färbungen, die sie zu gewinnen gestatten, ein gewisses Interesse haben. Aber man darf heute wohl annehmen, daß diese Farbstoffe gegenüber anderen neueren Farbstoffen an Bedeutung verloren haben.

Es bleiben also übrig von den Halogenen das Chlor und das Brom, als diejenigen, die in größerem Maßstabe in der Teerfarbenindustrie benutzt werden. Freilich ist auch zwischen diesen beiden Halogenen ein erheblicher Unterschied im Preis. Brom ist verhältnismäßig sehr teuer, Chlor verhältnismäßig sehr billig. Außerdem ist das Atomgewicht des Broms ein sehr großes, so daß man bei Bromierungen verhältnismäßig viel Material braucht; der Gebrauch von Brom und Bromderivaten wird daher in der Technik nach Möglichkeit eingeschränkt. Immerhin spielt die Anwendung von Bromderivaten, sowohl was einzelne Zwischenprodukte, als auch was die Verbesserung gewisser Farbstoffe durch Bro-

mierung anlangt, eine gewisse Rolle. In neuerer Zeit hat sich nämlich gezeigt, daß sich die Eigenschaften vieler Küpenfarbstoffe, z. B. des Indigos und anderer, in auffälliger Weise verbessern lassen, besonders die Echtheitseigenschaften, wenn man Halogene, zumal Brom, nachträglich in diese Küpenfarbstoffe oder schon in die zugehörigen Zwischenprodukte einführt; in der Regel ist es bequemer, die Bromatome erst den fertigen Farbstoffen einzuverleiben. Die verschiedenen Brom-Indigo-Farbstoffe z. B. haben eine ganz hervorragende technische Bedeutung erlangt.

Das Chlor ist das billigste und am leichtesten zugängliche der Halogene und wird im größten Maßstab verwendet. Es hat den Nachteil, daß es in der Regel am wenigsten reaktionsfähig ist, sowohl was seine Einführung als auch seine Umsetzung anlangt, wenn es sich darum handelt, Austauschreaktionen herbeizuführen. Aber um die Schwierigkeiten zu beheben, die sich aus der mäßigen Reaktionsfähigkeit des Chlors ergeben, hat man katalytisch wirkende Mittel zur Beschleunigung der Reaktionen gesucht und besonders im Kupfer gefunden. In Anbetracht seines billigen Preises kann man das Chlor wohl als das für die Technik wichtigste Halogen ansehen.

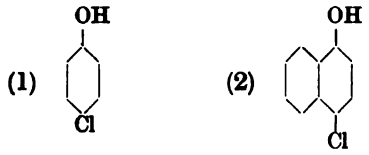
Was nun die Darstellung von Halogenderivaten und insbesondere von Chlorderivaten anlangt, so stehen sehr verschiedene Wege offen, falls es sich bei der Darstellung von Halogenderivaten einerseits darum handelt, Wasserstoff durch Halogen zu ersetzen oder andererseits bereits vorhandene Substituenten durch Chlor sozusagen zu verdrängen. Man könnte grundsätzlich also unterscheiden Methoden, welche bezwecken den Ersatz von Wasserstoff durch Halogen, und Methoden, welche bezwecken, andere in den Derivaten bereits vorhandene Substituenten zu verdrängen. Die Mittel, welche in den beiden Fällen anzuwenden sind, werden verschieden sein. Will man Wasserstoff verdrängen, so hat man es zu tun mit der Methode der unmittelbaren Halogenisierung, die in der einfachsten Form angedeutet werden kann durch das Schema:

$$R \cdot H + Cl_2 \rightarrow R \cdot Cl + HCl\,.$$

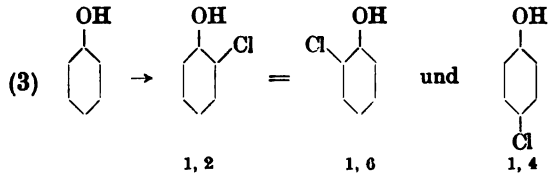
In diesem Falle hat das Chlor unmittelbar dazu gedient, um den Wasserstoff der aromatischen Verbindung durch Chlor zu ersetzen, wobei sich, wie man sieht, Salzsäure neben der Halogenverbindung als Abfallprodukt ergibt, ein Umstand, der insofern Beachtung verdient, als wir gewisse Prozesse in der Technik kennen, die in so großem Maßstabe betrieben werden, daß man an die technische Gewinnung der Salzsäure denken kann und auch gedacht hat, also tatsächlich die bei dem Chlorierungsprozeß erhältliche Salzsäure als Nebenprodukt gewinnt. An Stelle des Halogens Chlor läßt sich auch Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, benutzen, welches gewonnen wird, dadurch, daß man Chlor auf Schweflige Säure einwirken läßt: $SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$. Würde man den Prozeß mit Sulfurylchlorid ausführen, so würde sich das Reaktionsschema folgendermaßen gestalten:

$$R \cdot H + SO_2Cl \rightarrow R \cdot Cl + HCl + SO_2,$$

also ganz analog wie vorhin bei Anwendung von Cl_2, nur kommt hier noch SO_2 als weiteres Nebenprodukt hinzu. Das SO_2 nimmt aber wieder Chlor auf und wird wieder zum Sulfurylchlorid. Die Anwendung dieser Methode ist zwar, wie man sieht, etwas umständlicher; sie ist aber dann von Nutzen, wenn die unmittelbare Halogenisierung, d. h. Chlorierung mit Chlor selbst, nicht das gewünschte Ergebnis liefert. Das ist der Fall bei der Darstellung von p-Chlorphenol (1) und p-Chlor-α-Naphthol (2), die mit Chlor selbst sehr wenig glatt und einheitlich verläuft.

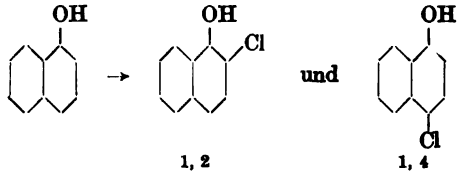


Der Eintritt des Halogens vollzieht sich in einer ganz gesetzmäßigen Weise. Der Platz, den z. B. das Chlor einnimmt, ist durch gewisse Regeln festgelegt. Insbesondere bei der Chlorierung eines aromatischen Phenols, sei es z. B. des Phenols selbst, oder sei es des α-Naphthols, wirkt die Hydroxylgruppe platzanweisend. Würde man Benzol chlorieren wollen zum Monochlorbenzol, so hätte man es zu tun mit 6 Wasserstoffatomen, die alle unter sich gleich sind; sobald aber eine OH-Gruppe in das Benzol eingetreten ist, so weist diese Hydroxylgruppe dem Halogen den Platz an, und zwar geht das Halogen beim Benzolkern in die o- (2 oder 6) und in die p- (4) Stellung zur OH-Gruppe (3). Es kommen nur

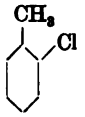


diese drei Stellen in Betracht; ausgeschlossen sind zunächst die Stellungen 3 und 5 für das Halogen. Bei der Chlorierung des α-Naphthols äußert sich die Platzanweisung der Hydroxylgruppe zunächst in der Weise, daß der Kern, welcher die Hydroxylgruppe nicht enthält, von der Chlorierung sozusagen ausgeschlossen ist. Es kommt für die Chlorierung zunächst nur der Kern in Betracht, in welchem die OH-Gruppe sich befindet. Er wird also sozusagen aktiviert, und dieser Ausdruck ist um so mehr berechtigt, als die Halogenisierung des Phenols und Naphthols durch Chlor viel leichter erfolgt als die Halogenisierung des Benzols und des Naphthalins. Sie erfolgt ohne Chlorüberträger schon in der Kälte und in wässeriger Lösung. Es kommen für das α-Naphthol nur die beiden Stellen 2 und 4 in Betracht. Es macht aber, wie schon oben erwähnt, einen Unterschied aus, ob man mit Chlor halogenisiert oder mit Sulfurylchlorid, insofern als Chlor sowohl 1, 2- als auch

1, 4-Derivate liefert (1), während bei Anwendung von Sulfurylchlorid die Halogenisierung ziemlich einheitlich in der Richtung auf das 1, 4-Derivat verläuft.

(1) 

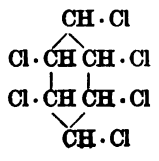
Es ist ferner sehr wichtig, zu unterscheiden zwischen einer „Chlorierung im Kern" und einer „Chlorierung in der Seitenkette". Die Chlorierung in der Seitenkette spielt technisch vor allem beim Toluol eine wichtige Rolle. Wenn man Toluol chloriert, kann man nach Belieben das Chlor in die Seitenkette oder in den Kern dirigieren, und zwar hängt das Ergebnis von den Reaktionsbedingungen ab. Wenn man Toluol in der Siedehitze und im Sonnenlicht chloriert, so entsteht das Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$, bei weitergehender Einwirkung des Chlors das Benzalchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, und schließlich das Benzotrichlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_3$. Umgekehrt, wenn man Toluol nicht im Sonnenlicht, sondern im Dunkeln und bei niedriger Temperatur chloriert, so findet eine Chlorierung im Kern statt, und zwar chloriert sich Toluol, das hierbei etwas leichter reagiert als Benzol, teils zum o-Chlortoluol (2), teils zum p-Chlortoluol (3). Man kann also einerseits bei Monochlo-

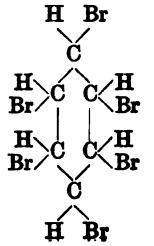
(2) 

(3)

rierung gewinnen das Benzylchlorid und andererseits eine Mischung aus o- und p-Chlortoluol.

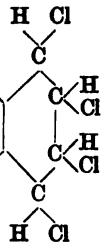
Nun ist noch eine andere Möglichkeit bei der Chlorierung in Betracht zu ziehen, die besonders bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen von Bedeutung ist, nämlich eine Einwirkung des Chlors, die darauf beruht, daß das Chlor sich zum Kohlenwasserstoff addiert. Wenn man z. B. Benzol im Sonnenlicht mit Chlor behandelt, so geht das Benzol über in das Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, und ebenso mit Brom in das Benzolhexabromid, $C_6H_6Br_6$, entsprechend den Formeln (4); ferner läßt sich

(4) 

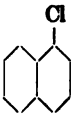
und 

Naphthalin, in Chloroform gelöst, durch Behandlung mit Chlor überführen in ein Tetrachlorid (1), während Naphthalin, wenn man es zum Sieden erhitzt und Chlor einleitet, übergeht in α-Chlornaphthalin (2). —

(1) $C_{10}H_8Cl_4$ =

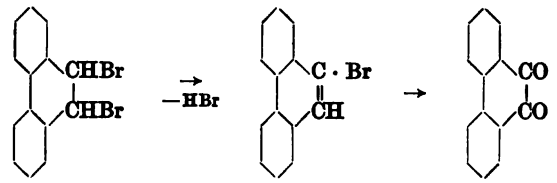


(2)



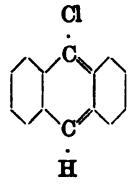
Aus Phenanthren, in Schwefelkohlenstoff gelöst, entsteht durch Anlagerung von Brom das Phenanthrendibromid, das unter Abspaltung von Bromwasserstoff übergeht in das 9(= 10)-Monobromphenanthren. Der Nachweis, daß sich Chlor an dieser Stelle, d. h. an einem sog. Brückenkohlenstoff, befindet, wurde dadurch erbracht, daß sich dieses Bromphenanthren überführen ließ durch Oxydation in Phenanthrenchinon (3).

(3)

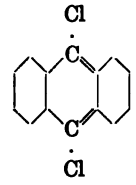


Bei der Chlorierung des Anthrazens bilden sich, indem sich der mittlere Kern als der reaktionsfähigste erweist, Reaktionsprodukte, die bei der Abspaltung von Salzsäure übergehen in ein Monochloranthrazen, und zwar das Mesomonochloranthrazen (4), bei weiterem Chlorieren entsteht dann ein Mesodichloranthrazen (5). Auffällig ist, daß

(4)



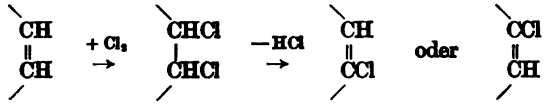
(5)



bei der Halogenisierung sich der mittlere Kern des Anthrazens als der reaktionsfähigste erweist, während z. B. bei der Einwirkung von Schwefelsäure die Sulfogruppe nicht in diesen Kern eintritt, sondern in den bzw. die beiden äußeren.

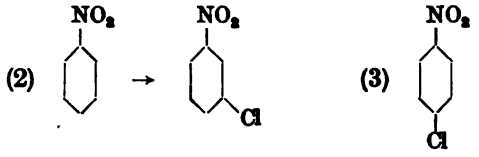
Im allgemeinen spielen die Additionsprodukte, von denen einzelne oben angeführt wurden, in der Technik eine untergeordnete Rolle. Man kann zwar annehmen, daß der Substitution in vielen Fällen eine Anlagerung von Halogen vorhergeht. Die Anlagerungsprodukte sind

also Zwischenprodukte, die unter Umständen während der Reaktion sehr leicht, unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure, in die stabilen Substitutionsprodukte übergehen (1) in analoger Weise, wie dies oben am Beispiel des 9-Bromphenanthrens gezeigt wurde.

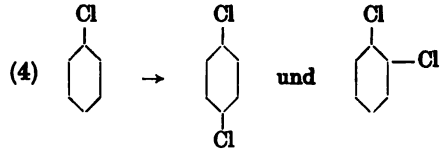
(1) 

Betrachtet man die verschiedenen Benzolderivate mit den Substituenten NO_2, SO_3H, COOH, COH, Cl, NH_2, OCH_3, OH, so ist es von Interesse festzustellen, inwiefern diese Gruppen orientierend auf den Eintritt des Chlors in den Benzolkern wirken.

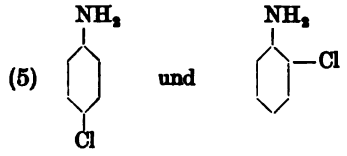
Beim Nitrobenzol wandert Halogen in Gegenwart von Jod, $FeCl_3$ oder $SbCl_5$ vorwiegend in die m-Stellung (2), daneben entsteht etwas (3).



Bei Monochlorbenzol tritt das zweite Chlor vor allem in die p-Stellung, nebenbei aber auch in die o-Stellung (4). Bei Anilin, das ungefähr

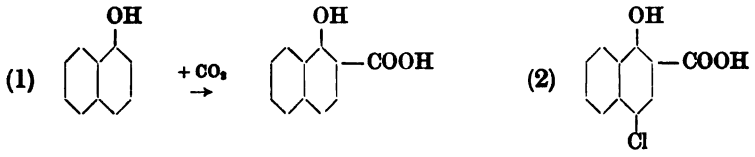


dieselbe Reaktionsfähigkeit besitzt wie Phenol, haben wir das gleiche. Wir erhalten p- und o-Chloranilin (5); beim Methoxybenzol, dem



sog. Anisol, ist es ebenso, und gleiches gilt, wie schon erwähnt, für Phenol. Es muß dahingestellt bleiben, in welchem Mengenverhältnis die stellungsisomeren p- und o-Verbindungen nebeneinander entstehen. In den meisten Fällen hängt das in weitgehendem Maße von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Medium, chlorierendes Agens usw.) ab. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß man die Chlorierung des Phenols so leiten kann, daß nur p-Chlorphenol entsteht, wenn man nämlich mit Sulfurylchlorid chloriert. In den Fällen, in denen an sich eine Chlorierung in p- und o-Stellung zur bereits vorhandenen platzanweisen-

den Gruppe stattfinden kann, tritt selbstverständlich eine Chlorierung nur in o- oder nur in p- ein, wenn die eine der beiden Stellungen bereits durch einen anderweitigen Substituenten besetzt ist. Hierdurch ist ein Weg gewiesen, um einer Reaktion einen einheitlichen Verlauf zu geben: Indem man nämlich vor dem eigentlichen Substituenten einen zweiten, einen Hilfsubstituenten, einführt, um die Stelle zu besetzen, die der eigentliche Substituent nicht besetzen soll, so daß der neue Substituent nur einen Platz leer findet. Nachdem er diese Stelle besetzt hat, wird der Hilfssubstituent wieder entfernt, und man erhält auf diese Weise ein einheitliches Reaktionsprodukt von der gewünschten Konstitution. Wenn man z. B. Naphthol chlorieren will mit Hilfe von Chlor, so geht das Chlor, wie erwähnt, sowohl in die o- als auch in die p-Stellung. Man kann aber zunächst aus dem α-Naphthol ein Derivat herstellen mit einem anderen Substituenten in o-Stellung, welcher diesen Platz besetzt hält, so daß das Chlor nur eine freie p-Stellung vorfindet. Entfernt man also nach der Chlorierung diesen Substituenten wieder aus der o-Stellung, so erhält man das einheitliche p-Chlor-α-Naphthol. Dieses Verfahren setzt allerdings voraus, daß es gelingt, die Hilfssubstitution so zu gestalten, daß der Hilfssubstituent nur oder fast nur in die gewünschte Stellung tritt. Es gibt derartige Substituenten. Man kann z. B. die 1-Naphthol-2-Karbonsäure ziemlich einheitlich aus α-Naphthol gewinnen (1). Man würde chlorieren zur 4, 1, 2-Chloroxynaphthoësäure (2) und nachträglich die Karboxylgruppe (durch Er-



hitzen auf höhere Temperaturen) eliminieren. Wir werden später noch andere Gruppen kennen lernen, die leicht wieder aus dem Kern zu entfernen sind, z. B. die Sulfogruppen. Die SO_3H-Gruppe ist zwar im allgemeinen sehr beständig, aber u. a. in α-Naphtholsulfonsäuren, bei denen sie p- oder o-ständig zur Hydroxylgruppe steht, wird sie labil.

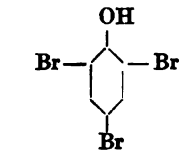
Zur Ergänzung dessen, was bereits oben ausgeführt wurde, sei hier bemerkt, daß die Leichtigkeit, mit der sich die Chlorierungen vollziehen, sehr verschieden ist. Chlor greift z. B. Benzol in der Kälte, wenn es sich um die Darstellung von Monochlorbenzol handelt, ziemlich schwer an, und infolgedessen gibt man Substanzen zu, die als Katalysatoren wirken, z. B. Jod, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid oder Antimonchlorid und Molybdänchlorid. Als Chlorierungsmittel kommen, außer dem freien Chlor selbst und dem SO_2Cl_2, auch noch Chlorschwefel, Cl_2S, und Phosphorpentachlorid, PCl_5, in Betracht. Diese Substanzen wirken als Chlorüberträger, welche den Eintritt des Chlors in das Benzol erleichtern. Denn Benzol chloriert sich noch ziemlich schwer und ebenso Benzolabkömmlinge wie z. B. Toluol (diese Kohlenwasserstoffe sulfonieren sich auch

ziemlich schwer), während Aminobenzol, Methoxybenzol und Oxybenzol sich zunehmend leichter halogenisieren lassen. Phenol geht ja bekanntlich schon durch wässeriges Brom sehr leicht in das Tribromphenol (1) über, das geradezu zur quantitativen Bestimmung des Phenols dienen kann. Es wird also auch hierbei die o- und p-Stellung besetzt, niemals die m-Stellung. Der Eintritt von Halogen in die m-Stellung würde ganz andere, d. h. erheblich gesteigerte Reaktionsbedingungen erfordern.

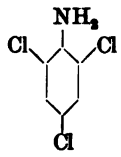
Wenn man einen Kohlenwasserstoff wie Benzol chloriert, so tritt zunächst ein Atom Chlor ein, und zwar wird dieser Eintritt unterstützt z. B. durch Eisenchlorid (siehe oben). Will man 2 Atome Chlor eintreten lassen, so muß man die Reaktionsbedingungen steigern; das geschieht vor allem durch Steigerung der Temperatur. Chloriert man Benzol bei niedriger Temperatur, so erhält man Monochlorbenzol; chloriert man bei höheren Temperaturen, aber nicht bei Sonnenlicht, so erhält man Dichlorbenzol, und zwar vorwiegend p-Dichlorbenzol neben wenig o-Dichlorbenzol.

Bezüglich der Chlorierung des Anilins (siehe oben) ist zu bemerken, daß der Substitutionsvorgang in weitgehendem Maße von den Reaktionsbedingungen abhängt. Es macht einen großen Unterschied aus, ob man in wässeriger Lösung chloriert, wobei sich die Chlorierung leicht bis zum Trichloranilin (2) treiben läßt, oder ob man die Chlorierung z. B. in

(1)



(2)

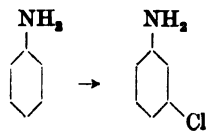


konzentrierter Schwefelsäure ausführt. Wenn man Anilin in konzentrierter Schwefelsäure chloriert, so handelt es sich um eine Lösung von Anilin-Sulfat oder -Bisulfat in Schwefelsäure. Im Anilinbisulfat hat die NH_2-Gruppe nicht mehr den basischen Charakter, den sie im freien Anilin hat, jedenfalls ist die Beeinflussung des Benzolkerns durch die Aminogruppe im schwefelsauren Anilin eine andere als im freien Anilin. Infolge der Salzbildung mit der überschüssigen Schwefelsäure wirkt die Aminogruppe, nach Anlagerung von H_2SO_4 (3), wie eine saure Gruppe, und

(3) $$R \cdot NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow R \cdot \begin{matrix} \diagup H \\ NH_2 \\ \diagdown OSO_3H \end{matrix}$$

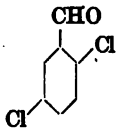
infolgedessen chloriert sich das Anilin in Schwefelsäure zum großen Teil in m-Stellung, zum m-Chloranilin (4).

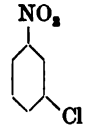
(4)



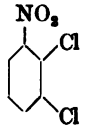
Ähnlich wie gegenüber Chlor verhalten sich die Anilinbisulfate übrigens auch gegenüber Salpetersäure. Beim Nitrieren mittels Salpeterschwefelsäure, d. i. eine Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure, erleidet die Orientierung der Nitrogruppe eine ganz ähnliche Verschiebung wie die des Chlors. Anilin selbst wird vorwiegend nitriert in p-Stellung, nebenbei in o-Stellung. Aber wenn man schwefelsaures Anilin, d.h. Anilin in Schwefelsäure gelöst, nitriert, dann entsteht auch ein großer Teil von m-Nitranilin dabei. Man kann insofern also nicht schlechtweg sagen, daß die Aminoverbindungen nur in p- und o-Stellung chloriert werden, sondern unter Umständen tritt Chlor ebenso wie die Nitrogruppe auch in die m-Stellung zur Aminogruppe ein.

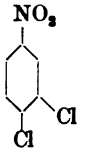
Auch die Aldehydgruppe orientiert, ähnlich der Karboxylgruppe, nach der m-Stellung. Freilich spielen auch hier die Reaktionsbedingungen eine wesentliche Rolle. In konzentrierter Schwefelsäure entsteht z. B. aus Benzaldehyd vorwiegend m-Chlorbenzaldehyd, während die Chlorierung in Gegenwart von Jod oder Antimonpentachlorid vorwiegend zu einem Dichlorbenzaldehyd der Konstitution (1) führt.

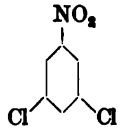
(1) 

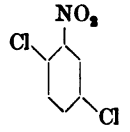
(2) 

Läßt man nun z. B. auf m-Chlornitrobenzol (2) nochmals Chlor einwirken, so fragt sich, wohin geht das zweite Atom Chlor im Nitrochlorbenzol? Die Nitrogruppe ist geneigt, das zweite Chlor in die m-Stellung, d. h. in die 5-Stellung zu treiben, dagegen das erste Chlor, welches schon in den Kern eingetreten ist, will es in die p- oder in die o-Stellung verweisen, d. h. in die 2-, 4- oder 6-Stellung. Die 2- und 6-Stellung sind aber o-Stellungen zur Nitrogruppe und die 4-Stellung ist eine p-Stellung zur Nitrogruppe. Man weiß aber, daß eine Nitrogruppe in 1 an sich den Eintritt der Chloratome in die gekennzeichneten Stellungen (2, 4 und 6) zu verhindern sucht, und andererseits, wenn die Nitrogruppe das Chlor in die m-Stellung (3 oder 6) treibt, so widerstrebt dem das erste Chlor. Hier ist also ein Widerstreit, der zur Folge hat, daß die Chlorierung nicht glatt und einheitlich verläuft. Es kommen daher 4 Nitrodichlorbenzole in Betracht: 1. $NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3$ (3), 2. $NO_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4$ (4), 3. $NO_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 5$ (5), 4. $NO_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 6$ (6). Man sieht, diese vier Körper sind

(3) 

(4) 

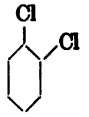
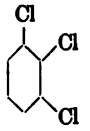
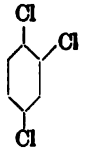
(5) 

(6) 

unter sich verschieden; es sind isomere Nitrodichlorbenzole, die theoretisch alle vier aus dem m-Monochlornitrobenzol entstehen können. Es

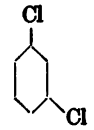
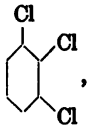
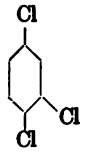
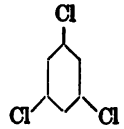
wird von den Reaktionsbedingungen abhängen, unter denen die Chlorierung ausgeführt wird, wieviel von den einzelnen Isomeren man erhält. Dasselbe gilt für die m-Chlorbenzolsulfonsäure, für die m-Chlorbenzoesäure und andere. Etwas anders liegt die Sache beim Dichlorbenzol.

Betrachten wir zunächst die isomere o-Verbindung (1). Tritt ein drittes Atom Chlor in dieses Molekül, so sind zwei Trichlorbenzole möglich: 1. das 1, 2, 3-Trichlorbenzol (2) und 2. das 1, 2, 4-Trichlorbenzol (3). Im erstgenannten Trichlorbenzol ist das dritte Chloratom in m-Stellung zum ersten und in o-Stellung zum zweiten Chloratom; im 1, 2, 4-Trichlorbenzol hingegen in p-Stellung zum ersten und in m-Stellung zum zweiten Chloratom. Das dritte Chloratom nimmt also bei beiden Tri-

(1)  (2)  (3) 

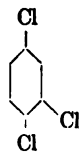
chlorbenzolen je eine begünstigte und weniger begünstigte Stellung ein, und daher werden voraussichtlich beide Isomeren in etwa gleicher Menge entstehen.

Geht man aus von m-Dichlorbenzol (4), so ergeben sich die drei isomeren 1, 2, 3-, 1, 2, 4- (= 1, 3, 4-) und 1, 3, 5-Trichlorbenzole (5), von

(4)  → (5)  ,  und 

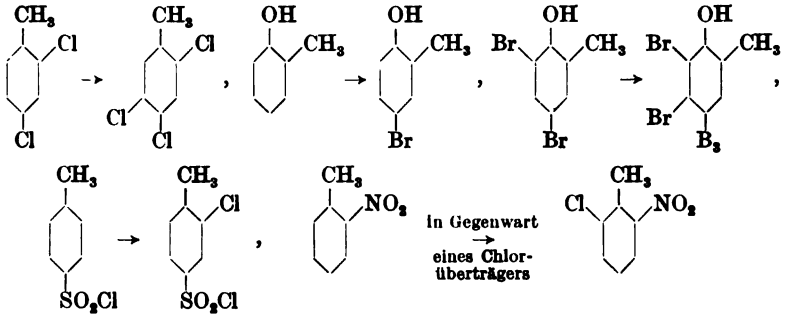
denen das 1, 2, 4 auch wohl aus sterischen Gründen am meisten begünstigt ist, weil das dritte Chloratom in p-Stellung zum ersten und in o-Stellung zum zweiten Chloratom tritt; am wenigsten begünstigt ist das 1, 3, 5-Trichlorbenzol, weil das dritte Chloratom zu beiden vorhandenen in die m-Stellung tritt; in der Mitte zwischen beiden steht das „benachbarte" (1, 2, 3-) Trichlorbenzol, da beide Male die o-Stellung zu vorhandenem Chlor für das neueintretende Chloratom in Betracht kommt. Auf Grund dieser Betrachtungen kann man erwarten, daß bei der Chlorierung des m-Dichlorbenzols vorwiegend das 1, 2, 4-, daneben in reichlicher Menge das 1, 2, 3- und in untergeordnetem Maßstabe das 1, 3, 5-Trichlorbenzol entstehen wird.

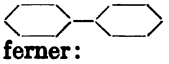
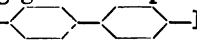
Beim p-Dichlorbenzol (6) kommt nur eine Möglichkeit in Betracht, nämlich die Entstehung des 1, 2, 4-Trichlorbenzols (7). Auch

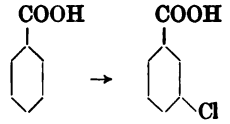
(6) → (7) 

hier liegt ja eine gewisse Schwierigkeit vor insofern, als das dritte Chloratom in die m-Stellung zu einem der vorhandenen Chloratome treten muß, aber das ist die einzige Konfiguration, die in Betracht kommt. Infolgedessen wird die Chlorierung des p-Dichlorbenzols ganz einheitlich zu diesem Trichlorbenzol führen; während bei der Chlorierung des o- und m-Dichlorbenzols immer eine Neigung, Isomere zu bilden, vorhanden sein wird. Infolgedessen werden diese Chlorierungen nicht glatt verlaufen.

Als weitere bemerkenswerte Beispiele von Halogenisierungen seien noch die folgenden angeführt (1). Im Gegensatz zu o- (und p-)Nitro-

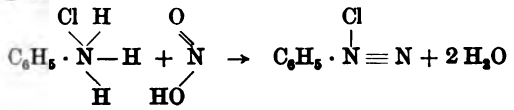
(1) 

toluol wird m-Nitrotoluol von Chlor sehr schwer angegriffen. Diphenyl,  , liefert p-Dibrom-Diphenyl, Br—  —Br, ferner:

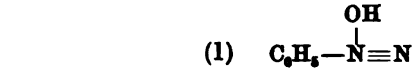
(2) 

Welche Bedeutung die Halogenderivate als Zwischenprodukte haben, wird nachher noch näher auszuführen sein, wenn es sich darum handelt zu zeigen, in welche weiteren Derivate die Chlorsubstitutionsprodukte übergeführt werden können.

Vorerst sei noch eine zweite Methode betrachtet, welche darauf beruht, daß man nicht 1 Atom Wasserstoff, sondern andere Reste durch Halogen ersetzt. Vor allem ist die Methode von theoretischer und technischer Wichtigkeit, welche darauf hinausläuft, daß man eine Aminogruppe durch Chlor ersetzt, also die Überführung der Amino- in Chlorderivate; und zwar geschieht diese Überführung vermittelst der „Diazoverbindungen". Man führt z. B. Anilin über zunächst in eine „Diazoverbindung", indem man Salzsäure und Salpetrige Säure auf Anilin einwirken läßt. Es entsteht so das Benzoldiazoniumchlorid gemäß dem folgenden Reaktionsschema (3). Das Benzoldiazonium-

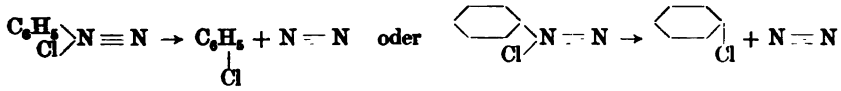
(3) 

chlorid ist das Salz einer sehr starken Base, des Benzoldiazoniumhydrats (1), dessen Stärke etwa derjenigen der Alkalien entspricht. Wenn

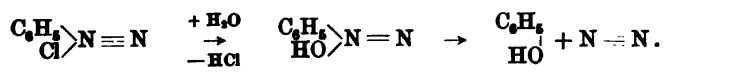


(1)

man eine derartige Diazoniumverbindung in Gegenwart von Salzsäure erhitzt, so tritt eine Zersetzung des Diazoniumchlorids ein. Dabei entsteht unter Abspaltung von Stickstoff das entsprechende Halogenderivat, und zwar befindet sich das Halogen an derselben Stelle des Benzolkerns, an der vorher die Diazonium- bzw. die Aminogruppe gesessen hat:



Das läßt sich leicht nachweisen, wenn man, statt vom Anilin, ausgeht vom p-Chloranilin. Es muß, wenn die obige Behauptung richtig ist, das gegen die NH_2-Gruppe ausgetauschte zweite Chloratom in p-Stellung zum bereits im Benzolkern vorhandenen Chlor treten, d. h. es muß das p-, nicht etwa das m- oder o-Dichlorbenzol entstehen. Diese Chlorierungen verlaufen auf dem Wege über die Amino- bzw. Diazoniumverbindung wohl in den seltensten Fällen ganz glatt, schon deshalb nicht, weil ein Teil der Diazoniumverbindungen durch eine Art Hydrolyse zerfällt, nicht in das entsprechende Halogenderivat und Stickstoff, sondern über das entsprechende Diazoniumhydrat in Phenol und Stickstoff. Der Versuch hat gelehrt, daß dem tatsächlich so ist:



Es kann also z. B. das Benzoldiazoniumchlorid sich spalten in Phenol, Salzsäure und Stickstoff, und es erscheint begreiflich, daß, wenn man diesen Zerfall und die Entstehung des Phenols verhindern will, man in Salzsäurelösung arbeitet, um einer Hydrolyse, bei der Salzsäure entsteht, entgegenzuwirken.

Man kann also die ungünstige Einwirkung des Wassers in manchen Fällen auf einen sehr geringen Betrag zurückdrängen, wenn man die Diazoniumhalogenide in Gegenwart reichlicher Mengen der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure verkocht. Zu einer viel besseren Ausbeute an Halogenderivaten gelangt man jedoch durch Verkochung der Diazoniumhalogenide in Gegenwart von Kupferhalogenür. Es ist die sog. Sandmeyersche Methode, die gestattet, aus den Aminen die entsprechenden Halogenabkömmlinge zu gewinnen. Man kann mittels dieser wichtigen Methode die Ausbeuten bis auf 90—95% hinauftreiben, während ohne Gegenwart von Kupferhalogenüren bei der „Umkochung" der Diazoniumverbindungen in vielen Fällen große Anteile von Harzen entstehen.

Es entstehen in Gegenwart der Kupferoxydulsalze Doppelverbindungen etwa der Art, daß auf ein Molekül Diazoverbindung 2 Atome Kupfer und 2 Atome Chlor kommen, entsprechend dem Symbol

$$R \cdot N_2 \cdot Cl \cdot Cu_2Cl_2 .$$

Die Zersetzung erfolgt in der Weise, daß das Halogensubstitutionsprodukt (neben Stickstoff) entsteht, während das Kupferhalogenür regeneriert wird:

$$R \cdot N_2 \cdot Cl \cdot Cu_2Cl_2 \rightarrow R \cdot Cl + N_2 + Cu_2Cl_2 .$$

Worauf der Einfluß des Kupferchlorürs in diesem Fall zurückzuführen ist, steht noch nicht mit Sicherheit fest. Es kommt gewissermaßen darauf an, den Zerfall des Diazoniumchlorids so zu beeinflussen, daß nicht etwa ein Phenol entsteht, sondern ein Halogenderivat; insofern scheint das Kupfer gegenüber den Diazoniumhalogeniden eine günstige Wirkung auszuüben. Wir werden später noch andere Synthesen kennen lernen, bei denen das Kupfer eine wichtige Rolle spielt.

Eine weitere Methode zur Darstellung von aromatischen Halogenverbindungen beruht auf der Reaktionsfähigkeit von aromatischen Sulfonsäuren gegenüber gewissen anorganischen Halogenverbindungen, insbesondere den Phosphorhalogeniden, wobei die organischen Sulfohalogenide der allgemeinen Formel

$$R \cdot SO_2 \cdot Hlg$$

entstehen, und auf dem eigenartigen Verhalten dieser Halogenide beim Erhitzen.

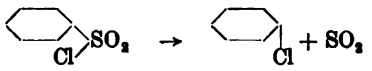
Was zunächst das Verhalten der erstgenannten Verbindungen, der aromatischen Sulfonsäuren, gegen Phosphorhalogenide betrifft, so dürfte die Methode, um die es sich hierbei handelt, wohl tatsächlich im großen Maßstabe nicht ausgeübt werden, schon weil die Phosphorhalogenverbindungen zu teuer sind. Dagegen hat sie eine große Rolle gespielt in früherer Zeit, als es galt, die Konstitution der verschiedenen neu entdeckten aromatischen Sulfonsäuren festzustellen. Die Chlorierung verläuft, wie schon oben angedeutet, in zwei Phasen. Zunächst entsteht aus der Sulfonsäure und z. B. dem Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid, daneben Phosphoroxychlorid und Salzsäure, entsprechend dem Reaktionsschema:

$$R \cdot SO_3H + PCl_5 \rightarrow R \cdot SO_2Cl + POCl_3 + HCl .$$

Diese Reaktion ist einer sehr weitgehenden Anwendung fähig, wenngleich sie, wie später gezeigt werden wird, nicht die einzige Methode darstellt, die für die Darstellung aromatischer Sulfochloride in Betracht kommt (siehe S. 92). Die Sulfohalogenide zerfallen nun weiterhin beim Erhitzen in Gegenwart von Phosphorverbindungen in das entsprechende Halogenderivat und Schweflige Säure, etwa gemäß der Gleichung:

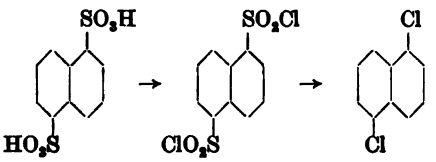
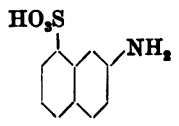
$$R \cdot SO_2 \cdot Cl \rightarrow R \cdot Cl + SO_2 .$$

Dieser Reaktionsverlauf erinnert sehr an den Zerfall der Diazoniumhalogenide und beruht offenbar auf einem ähnlichen Mechanismus (1),

(1) 

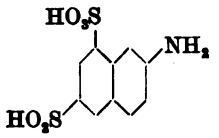
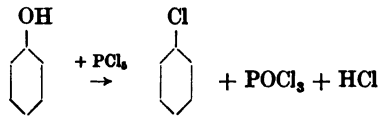
d. h. die beiden Valenzen des aromatischen Restes und des Halogens, die vorher zur Sättigung der Valenzen des 6-wertigen Schwefels im Sulfohalogenid dienten, sättigen sich nun gegenseitig ab. Man kann die eben geschilderten Vorgänge in eine Operation zusammenziehen und erhält dann unmittelbar aus der Sulfonsäure das entsprechende Halogenderivat. Diese Reaktion ist auch durchführbar an Disulfonsäuren. So würde man z. B. aus der 1, 5-Naphthalindisulfonsäure das 1,5-Dichlornaphthalin erhalten (2).

Zur Erläuterung der Verhältnisse, die beim Nachweis der Konstitution in Betracht kommen, sei folgendes bemerkt. Hat man z. B. eine Naphthylaminsulfonsäure von der Konstitution 2, 8 (3) weiter sulfoniert

(2)  (3) 

und dadurch eine Disulfonsäure erhalten, und man weiß nun nicht genau, wo die neue Sulfogruppe eingetreten ist, dann würde man folgendermaßen verfahren:

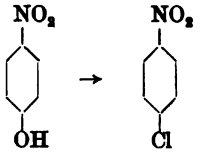
Man würde zunächst die Aminogruppe in 2-Stellung eliminieren. Dadurch würde man eine Disulfonsäure erhalten, die, mit PCl_5 behandelt, das 1, 3-Dichlornaphthalin liefert. Das läßt aber mit Bestimmtheit darauf schließen, daß die beiden Sulfogruppen in m-Stellung zueinander gestanden haben. Infolgedessen kommt für die neu eingetretene Sulfogruppe nur die 6-Stellung in Betracht.

(4)  (5) 

Somit ergibt sich, daß bei der Sulfonierung der 2, 8-Naphthylaminsulfonsäure die 2, 6, 8-Naphthylamindisulfonsäure (4) entstanden ist.

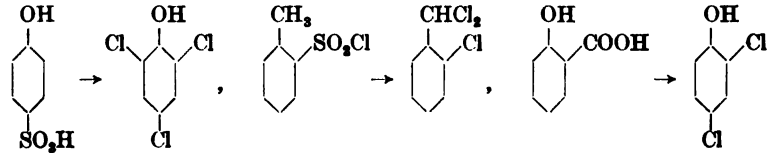
Eine weitere Methode zur Herstellung der Halogenderivate, soweit es sich um ihre technische Darstellung handelt, beruht darauf, daß die Phenole unter der Einwirkung von Phosphorhalogenverbindungen in die entsprechenden aromatischen Halogenverbindungen übergehen. Der Übergang von Phenol in Chlorbenzol vollzieht sich, selbst unter Anwendung von Phosphorchlorid (5), ziemlich schlecht. Dagegen wird die

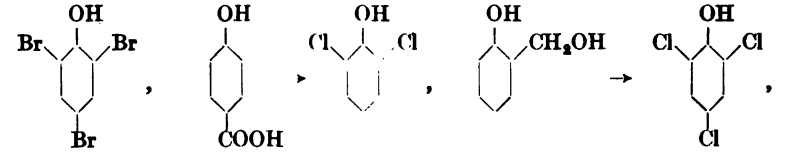
Überführung von p-Nitrophenol in p-Nitrochlorbenzol (1) durch die Anwesenheit der Nitrogruppe unterstützt und geht daher glatter vonstatten. Viel leichter geht diese Reaktion bei aliphatisch-aromatischen

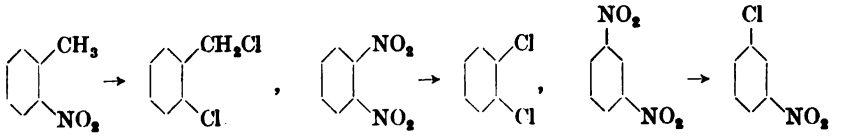
(1) 

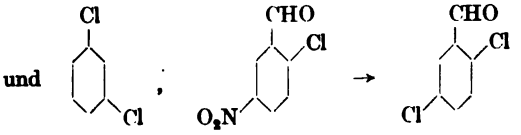
Alkoholen vor sich, z. B. wenn es sich handelt um die Überführung des Benzylalkohols, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$, in die entsprechende Halogenverbindung: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$.

Was die auf S. 67 erwähnte Verdrängung im Benzolkern schon vorhandener Substituenten durch Halogen anlangt, so tritt sie in den mannigfaltigsten Fällen ein und erstreckt sich nicht nur auf Sulfogruppen (siehe S. 150), sondern auch auf Karboxylgruppen und sogar auf die im allgemeinen recht fest sitzende Nitrogruppe. Eine solche Verdrängung durch Halogen findet statt entweder falls die verdrängte Gruppe sehr labil ist, oder falls die Halogenisierung unter gesteigerten Reaktionsbedingungen erfolgt. Dementsprechend läßt sich in vielen Fällen eine solche Verdrängung verhindern, wenn sie nicht erwünscht ist, durch vorsichtige Arbeitsweise. Es seien zunächst einige Beispiele von solchen Verdrängungsreaktionen angeführt (2). Läßt man auf

(2) 

und 



und 

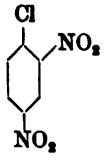
m-Dinitrobenzol in Gegenwart eines Chlorüberträgers Chlor einwirken, so entsteht das symmetrische 1, 3, 5-Dinitrochlorbenzol.

Betrachten wir nunmehr die Halogenverbindungen hinsichtlich ihrer Verwendung. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß man Halogen bisweilen in die Farbstoffe einführt, weil die halogenisierten Farbstoffe in vielen Fällen günstigere Eigenschaften besitzen wie die nicht halogenisierten (vgl. S. 302). Man kann ferner halogenhaltige Farbstoffe auch in der Weise herstellen, daß man schon die zu ihrem Aufbau benutzten Komponenten halogenisiert und dadurch mittelbar die Farbstoffe. Es kommt aber noch eine andere wichtige Benutzungsmöglichkeit in Betracht; nämlich die Verwendung dieser Halogenprodukte nur als Zwischenkörper zur Herstellung von Farbstoffkomponenten, die an Stelle von Halogen andere Substituenten enthalten. In dieser Beziehung haben wir zunächst die folgende Reaktion zu betrachten, ausgedrückt durch das Symbol:

$$R \cdot Cl \overset{+H_2O}{\underset{-HCl}{\rightarrow}} ROH,$$

d. h. die Herstellung von Phenolen aus den entsprechenden Halogenderivaten[1]). Die Überführung der Halogenderivate in die entsprechenden Phenole verläuft je nach dem Halogenderivat, das man vor sich hat, verschieden schwer oder leicht. Im allgemeinen ist das Halogen an den aromatischen Kern ziemlich fest gebunden und daher nicht leicht austauschbar. Es kann aber die Reaktionsfähigkeit des Halogens gesteigert werden; man sagt alsdann, das Chloratom ist beweglich; z. B. wenn sich in o- oder p-Stellung (weniger in Betracht kommt die m-Stellung) zum Halogen entweder eine Sulfogruppe oder eine Nitrogruppe befindet; ähnlichen Einfluß üben aus Halogene sowie Karboxyl- oder Aldehydgruppen. Es wird also durch die Gegenwart von sauren Gruppen oder Elementen, wie Chlor, Nitro-, Sulfo-, Karboxyl- und Aldehydgruppen in o- und p-Stellung zu dem auszutauschenden Halogen die Reaktionsfähigkeit der aromatischen Verbindungen wesentlich erhöht. Das kann so weit gehen, daß ein Chlorderivat außerordentlich unbeständig wird; es sei z. B. das für die Darstellung von schwarzen Schwefel-

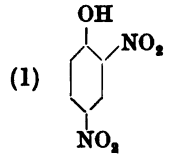
(1)



farbstoffen heute sehr viel benutzte 2, 4-Dinitrochlorbenzol (1) angeführt, in welchem sich eine Nitrogruppe in o- und eine in p-Stellung zum Chlor befindet. Das hat zur Folge, daß dieses Chlorderivat schon in

[1]) Ein besonderer, technisch nicht unwichtiger Fall betrifft die Herstellung der gemischten, aliphatisch-aromatischen Alkohole aus den entsprechenden Halogenverbindungen (siehe S. 226f.).

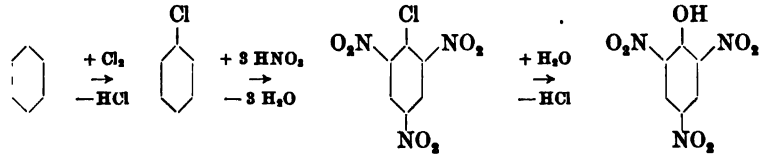
wässeriger Lösung durch Alkali oder Soda zersetzt wird, wobei es in das 2, 4-Dinitrophenol (1) übergeht, während das unsubstituierte Chlor-

(1) 

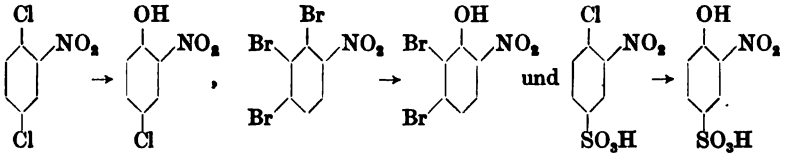
benzol weit davon entfernt ist, bei der Behandlung mit Alkali in Phenol überzugehen.

Ähnlich, wenn auch nicht in gleichem Maße, reaktionsfähig sind das p- und vor allem das o-Nitrochlorbenzol, die durch Natronlauge bei 130° in die entsprechenden Nitrophenole übergehen, während das isomere m-Nitrochlorbenzol unter denselben Bedingungen nicht reagiert.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß man früher bei der Pikrinsäuredarstellung ausging von Phenol und dieses in bestimmter Weise nitrierte. Heutzutage werden in der Regel Di- und Trinitrophenole dargestellt, nicht aus dem entsprechenden Phenol durch Nitrierung, sondern aus den entsprechenden Chlorderivaten durch Nitrierung und Ersatz des Chlors durch OH, z. B. gemäß dem Schema (2).

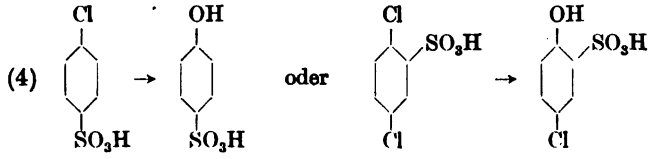
(2) 

Für die letzte Phase genügt schon wässerige Sodalösung, um den Austausch von Cl durch OH herbeizuführen. Weitere bemerkenswerte Fälle eines leicht eintretenden Austausches von Halogen gegen OH sind die folgenden (3).

(3) 

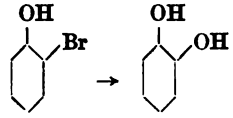
In denjenigen Fällen, in denen das Chlor (oder das Halogen überhaupt) nicht durch negative Gruppen beweglich ist, bedarf es natürlich, um einen derartigen Austausch herbeizuführen, stärkerer Mittel. Man bedient sich in solchen Fällen einer Art Alkalischmelze.

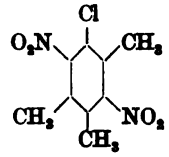
Dies ist z. B. der Fall bei den Reaktionen (4), die Temperaturen

(4) 

von 170—200° erfordern oder bei der Reaktion (1), die erst bei etwa 200° vor sich geht.

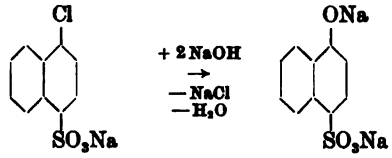
Bemerkenswert ist, daß in dem Dinitrochlor-ψ-Cumol der Konstitution (2) das Chlor trotz der o-ständigen Nitrogruppe nicht durch

(1) 

(2) 

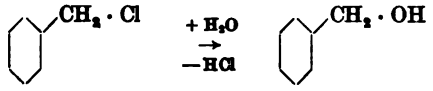
OH oder NH_2 (siehe unten) ausgetauscht wird. Offenbar spielen hier sterische Hinderungen eine Rolle.

Man hat nicht nur in der Benzol-, sondern auch in der Naphthalinreihe derartige Reaktionen ausgeführt und Naphtholsulfonsäuren auf diese Weise hergestellt. Die wichtige 1, 4-Naphtholsulfonsäure läßt sich z. B. gewinnen aus der 1, 4-Chlornaphthalinsulfonsäure durch Schmelzen mit Alkali (3), und so sind früher mehrere Naphtholsulfonsäuren erhalten

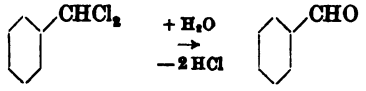
(3) 

worden aus den entsprechenden Halogenverbindungen, wenigstens wurde dieser Weg vorgeschlagen. Heute dürfte die Methode in dieser Richtung nur noch beschränkte Anwendung finden, mehr vielleicht behufs Darstellung von Phenolen der Benzolreihe (siehe oben Brenzkatechin aus o-Chlor- oder -Bromphenol).

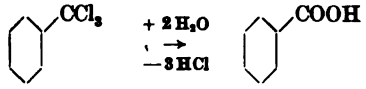
Wenn das Chlor nicht im Kern steht, sondern in der Seitenkette, so ist es im allgemeinen leichter ersetzbar durch OH, und von dieser Möglichkeit macht man heute einen sehr weitgehenden Gebrauch. Diese Reaktion ist sehr wichtig insofern, als sie dazu dient, um Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoesäure darzustellen. — Ebenso wie das ω-Monochlortoluol den Austausch von 1 Chlor erfährt (4), so erfährt das ω-Di-

(4) 

chlortoluol, das sog. Benzalchlorid, den Austausch von 2 Chlor (5),

(5) 

und das Benzotrichlorid geht nach der gleichen Reaktion über in Benzoesäure (6).

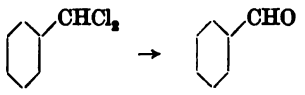
(6) 

Benzaldehyd entsteht nicht nur auf dem eben angegebenen Wege, sozusagen unmittelbar, aus Benzalchlorid, sondern man kann ihn auch erzeugen dadurch, daß man Benzylalkohol oxydiert:

$$R \cdot CH_2 \cdot OH + O \rightarrow RCHO + H_2O .$$

Da der Benzaldehyd, besonders für die Teerfarbenindustrie, eine große Bedeutung hat, und zwar, ebenso wie seine Derivate, als Komponente für die Erzeugung von Triphenylmethanfarbstoffen (siehe S. 283), und ebenso auch die Benzoesäure (vor allem in Form des Benzoylchlorids, $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$), so haben wir in dem Ersatz des Halogens der Seitenkette durch OH eine sehr wichtige Reaktion vor uns. Der Ersatz von Cl durch OH tritt bei Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid ziemlich leicht ein, schon beim Erhitzen mit schwach alkalisch wirkenden, d. h. säurebindenden Mitteln; in der Technik bedient man sich zu diesem Zweck vielfach des Ätzkalks.

Bemerkenswert ist aber, daß auch konzentrierte Schwefelsäure ein wertvolles Mittel zur Überführung des Benzalchlorids und seiner Derivate in die entsprechenden Benzaldehyde darstellt. Die Reaktion (1) erfolgt

(1) 

bereits beim Erwärmen auf etwa 60°. Aus Benzotrichlorid entsteht unter analogen Bedingungen Benzoesäureanhydrid.

Eine weitere, sehr wichtige Reaktion, die in der neuesten Zeit sehr große Bedeutung gewonnen hat, ist der Austausch von Halogen durch Aminogruppen bzw. durch Alkylido- oder Arylidogruppen. Diese Reaktion wäre auszudrücken durch das Schema:

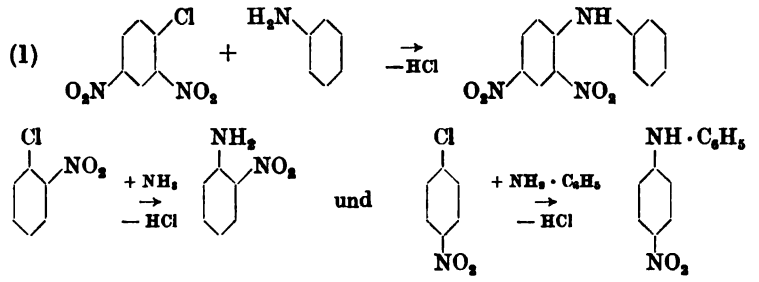
$$R \cdot Cl + NH_3 \xrightarrow[-HCl]{} R \cdot NH_2$$

und

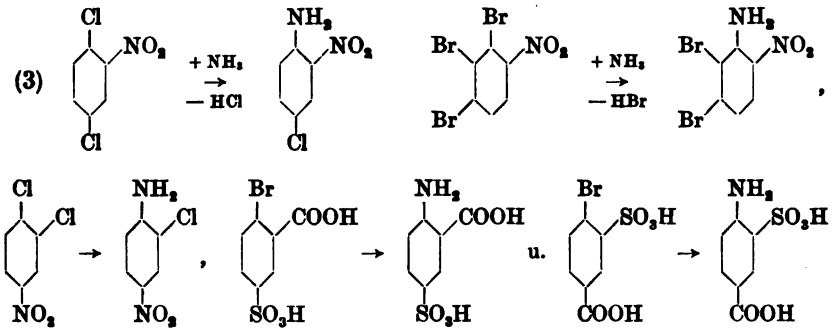
$$R \cdot Cl + H_2N \cdot R' \xrightarrow[-HCl]{} R \cdot NH \cdot R'.$$

Ein tiefgreifender Unterschied besteht zwischen der Reaktion eines Alkylamins und eines aromatischen Amins nicht. Nur hat der Ersatz von Chlor durch eine Arylidogruppe im allgemeinen wohl eine größere technische Bedeutung als der Ersatz von Chlor durch den Alkylidorest. Bei dem Ersatz des Halogens durch Amino-, Alkylido- oder Arylidogruppen treten dieselben Erscheinungen auf wie beim Austausch von Chlor gegen OH. Das an aromatische Reste gebundene Halogen ist schwer gegen Aminogruppen austauschbar; es kann aber die Austauschfähigkeit des „aromatischen" Halogens sehr erheblich gesteigert werden durch die Gegenwart von Chlor, Nitro-, Sulfo-, Aldehyd- und Karboxylgruppen. Wie also das 2, 4-Dinitrochlorbenzol durch Alkali sehr leicht in 2, 4-Dinitrophenol übergeführt wird, so läßt sich

das Dinitrochlorbenzol mit aromatischen Aminen umsetzen, derart, daß z. B. aus Dinitrochlorbenzol + Anilin das sog. Dinitrodiphenylamin entsteht (1). Analog verlaufen die Reaktionen (2). Zu betonen ist

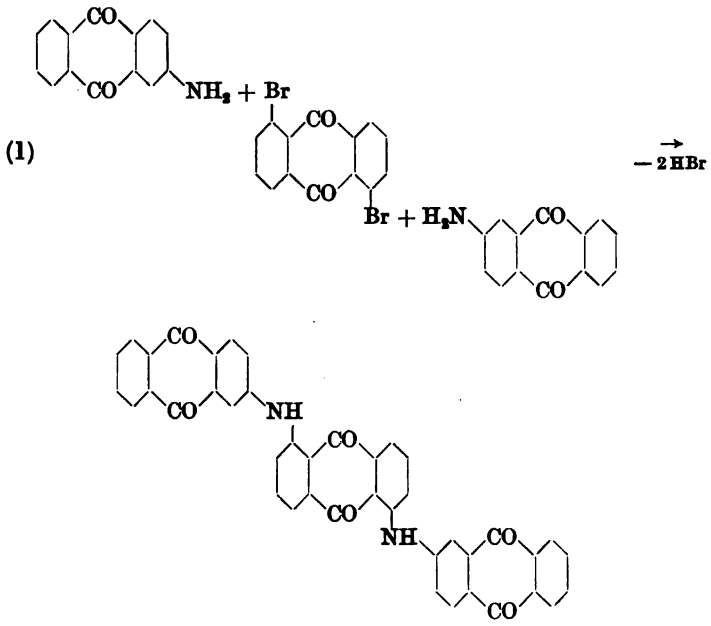


ausdrücklich die o- und die p-Stellung dieser sauren Gruppen; stehen derartige negative Gruppen in m-Stellung zum Halogen, so macht sich ein Einfluß auf die Beweglichkeit des Chlors nicht oder kaum geltend. Hieraus erklärt sich, daß beim Vorhandensein mehrerer Substituenten im Benzolkern der Austausch von Halogen gegen die Aminogruppe einen bestimmten, mit ziemlicher Sicherheit voraussehbaren Verlauf nimmt, wie es die folgenden Symbole andeuten (3):



Es gibt nun eine Reihe von Fällen, in denen derartige aktivierende Gruppen im Kern nicht vorhanden sind und dennoch eine Kondensation ausgeführt werden soll. In solchen Fällen bedarf es der Anwendung eines Katalysators, um dennoch einen Austausch des Chlors gegen Amino- usw. Gruppen herbeizuführen. Diese Reaktion hat neuerdings eine große Bedeutung gewonnen für die Herstellung von wertvollen Küpenfarbstoffen, insbesondere der Anthrazenreihe. Man kann durch Anwendung dieser katalytischen Methode Farbstoffe von sehr großem Molekulargewicht aufbauen. Es lassen sich z. B. sehr leicht 2, 3 oder 4 Anthrazenkerne miteinander verknüpfen, in ähnlicher Weise wie oben zwei Benzolkerne durch NH verknüpft wurden. Als Beispiel sei angeführt die Kondensation des 1, 5-Dibromanthrachinons mit 2 Mol.

β-Aminoanthrachinon (1). Die Reaktionsfähigkeit der beiden Bromatome des 1,5-Dibromanthrachinons ist an sich gering, weil die Bromatome ohne weitere Substituenten allein im Kern stehen. Allerdings wird die Reaktionsfähigkeit der beiden Bromatome wohl etwas gesteigert durch die beiden CO-Gruppen des Anthrachinonmoleküls. Jedenfalls aber bedarf es, um die Reaktionsgeschwindigkeit in einer für technische Zwecke ausreichenden Weise zu erhöhen, der Anwendung von Katalysatoren. Als solche finden vor allem Kupfer und



Di-β-Anthrachinonyl-1,5-Diaminoanthrachinon.

Kupfersalze weitgehende Anwendung. Außerdem wird man bei derartigen Kondensationen in Anbetracht der Schwerlöslichkeit der Anthrachinonabkömmlinge zweckmäßig in Nitrobenzol arbeiten. Man wird die Komponenten in Nitrobenzol lösen und das Ganze erhitzen, unter Zufügung von metallischem Kupferpulver oder von Kupferazetat. Das Azetat dient in der Regel gleichzeitig zum Abstumpfen der entstehenden Halogenwasserstoffsäuren; man führt in ihm also ein Neutralisationsmittel zu. Als solche können Karbonate und auch Azetate dienen.

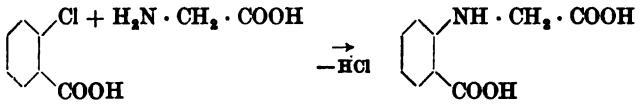
Ganz anders wie die aromatischen verhalten sich die aliphatischen oder die aliphatisch-aromatischen Halogenverbindungen, bei welchen das Halogen in der Seitenkette steht, wie z. B. beim Benzylchlorid; dieses reagiert bekanntlich viel leichter mit Ammoniak oder Aminen wie das Chlorbenzol. Aus diesem Grunde kann, ähnlich wie die Alkylhalogenide, auch das Benzylchlorid gegenüber den aromatischen Aminen als Al-

kylierungsmittel dienen. Läßt man 1 Mol. Benzylchlorid auf Anilin einwirken, so erhält man das Monobenzylanilin:

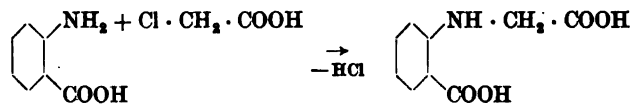
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl + H_2N \cdot C_6H_5 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5,$$

läßt man 2 Mol. Benzylchlorid auf 1 Mol. Anilin reagieren, so entsteht das Dibenzylanilin, das als Komponente für Triphenylmethan, Thiazinfarbstoffe usw. von Interesse ist.

Es sei zum Schluß noch ein Beispiel angeführt für eine katalytische Kondensation, eine der ersten, die schon vor einer Reihe von Jahren vorgeschlagen wurde und welche bezweckte, die Herstellung der für die Synthese des Indigos damals sehr wichtigen Phenylglyzin-o-Karbonsäure, und zwar aus der o-Chlorbenzoesäure und dem Glyzin $H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$ (1).

(1) 

Die beiden Komponenten reagieren, z. B. in Gegenwart von Kupfer oder von Kupfersalzen, in der Weise, daß Salzsäure austritt und die Phenylglyzin-o-Karbonsäure entsteht. Diese Reaktion hat nie technische Bedeutung erlangt, weil ihre Verwirklichung zu teuer ist, und man hat daher die ältere Methode beibehalten, welche darin besteht, daß man die Aminogruppe in den Benzolkern verlegt und das Chlor in die Essigsäure; also umgekehrt wie bei obiger Synthese. Die ältere Methode, entsprechend dem Schema (2), ist einfacher und technisch leichter aus-

(2) 

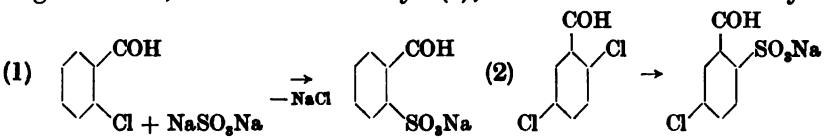
führbar, wobei es heute allerdings auch bei ihr fraglich erscheint, ob sie noch angewendet wird, da man statt der o-Karbonsäure das Phenylglyzin selbst zur Synthese des Indigos benutzt.

Eine dritte Reaktion, die auch ziemlich wichtig ist, betrifft den Austausch von Halogen durch die Sulfogruppe. Auch hier gilt bezüglich der Reaktionsfähigkeit das gleiche, was vorhin beim Austausch von Halogen gegen die OH- und NH_2-Gruppe gesagt wurde. Es würde Chlorbenzol nur sehr schwierig sich in die entsprechende Sulfonsäure überführen lassen; wenn dagegen das Chlor beweglich gemacht ist durch negative Gruppen (NO_2, COH, SO_3H, Cl), dann ist das Chlor bereit, der Sulfogruppe zu weichen. Diese Reaktion hat u. a. Anwendung gefunden, wenn es sich darum handelt, die Sulfogruppe einzuführen in Aldehyde, also einen Chloraldehyd umzuwandeln in eine Aldehydsulfonsäure. Dies geschieht nach der allgemeinen Gleichung:

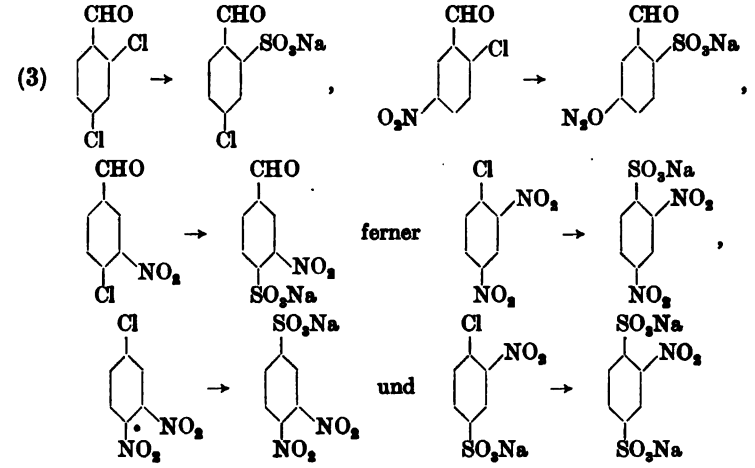
$$R \cdot Cl + Na_2SO_3 \rightarrow R \cdot SO_3Na + NaCl;$$

es entsteht also durch die Einwirkung von neutralem Sulfit auf den Halogenaldehyd die entsprechende Sulfonsäure des Aldehyds. Auf diese

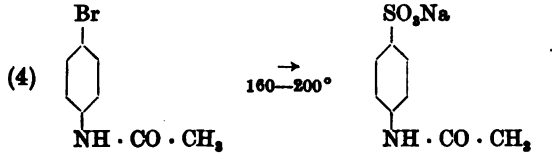
Weise erhält man z. B. aus dem o-Chlorbenzaldehyd beim Erhitzen unter Druck die Benzaldehyd-o-Sulfonsäure (Na-Salz) (1). Analog reagiert der 2, 5-Dichlorbenzaldehyd (2); er liefert eine Chloraldehyd-



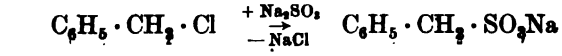
sulfonsäure, indem eines der beiden Chloratome gegen den Rest SO_3Na ausgetauscht wird. Es kann hierbei nach dem oben Gesagten keinem Zweifel unterliegen, welches der beiden Chloratome gegen die Sulfogruppe ausgetauscht wird. Das Chlor in 2 befindet sich in o-Stellung zur Aldehydgruppe, das Chloratom in 5 hingegen in m-Stellung. Das ersterwähnte Chloratom ist also das beweglichere, und infolgedessen wird es durch die Sulfogruppe ersetzt, während das Chlor in 5 seine Stellung beibehält.



Als lehrreiche weitere Beispiele seien noch die obigen angeführt (3). Wie das Beispiel (4) zeigt, wirkt selbst die azetylierte Aminogruppe aktivierend auf p-ständiges Halogen ein.

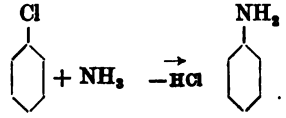


Also auch in den vorhin erwähnten Fällen wird die Reaktionsfähigkeit des Halogens gefördert durch p- und o-ständige saure Gruppen, während die aliphatischen Halogenide wie auch das Benzylchlorid:

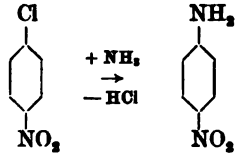


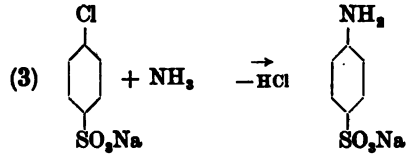
sich viel leichter überführen lassen in die entsprechenden Sulfonsäuren, ohne daß es der Gegenwart weiterer saurer Gruppen bedarf. Demgegenüber erlangen die kernsubstituierten aromatischen Halogenderivate, falls nicht außerdem noch aktivierende saure Gruppen vorhanden sind, erst infolge der Anwesenheit von Katalysatoren eine Reaktionsfähigkeit, welche der Reaktionsfähigkeit der aliphatischen Verbindungen entspricht.

Es sei bemerkt, daß man neuerdings versucht hat, auch einfache aromatische Amine aus den entsprechenden Halogenderivaten herzustellen, z. B. Anilin aus Chlorbenzol (1). Technisch dürfte diese Me-

(1) 

thode auf solche einfache Fälle kaum Anwendung finden. Aber etwas anderes ist es schon beim p-Nitrochlorbenzol. Es erscheint nicht unmöglich, das p-Nitroanilin technisch mit Vorteil aus dem p-Nitrochlorbenzol zu gewinnen (2). Ähnlich verhält es sich mit der p-Chlorbenzolsulfonsäure. Diese würde sich in analoger Weise in die Sulfanilsäure überführen lassen, entsprechend der Gleichung (3). Ob derartige Ver-

(2) 

(3) 

fahren technische Anwendung finden, hängt von mancherlei Umständen ab, und zwar durchaus nicht nur von rein chemischen Erwägungen. Vor allem spielt die Apparatur hierbei eine äußerst wichtige Rolle, ganz abgesehen von den Kosten der Rohmaterialien und Hilfsstoffe.

Von untergeordneter Bedeutung, obwohl auch diese Reaktionen hier und da technische Anwendung finden, ist der Austausch von „beweglichem" Halogen gegen die Cyan- und Rhodangruppe, entsprechend den Symbolen:

$$R \cdot Br \xrightarrow[-KBr]{+KCN} R \cdot CN \quad \text{und} \quad R \cdot Br \xrightarrow[-K \cdot Br]{+K \cdot S \cdot CN} R \cdot S \cdot CN .$$

Auf die weitere Verwendung der aromatischen Halogenverbindungen, z. B. nach Grignard:

$$C_6H_5Br + Mg \rightarrow C_6H_5 \cdot Mg \cdot Br,$$

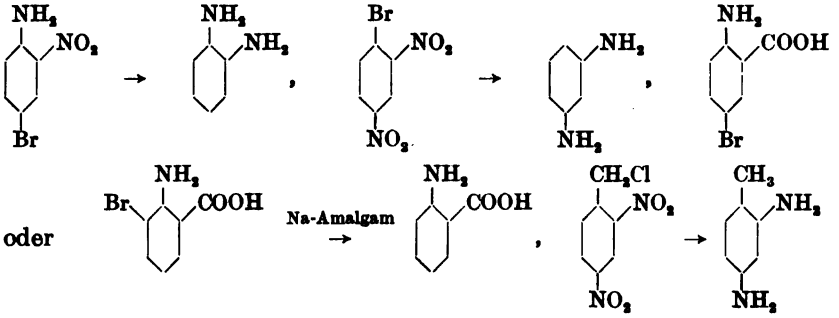
oder für die Fittigsche Synthese:

$$C_6H_5 \cdot Br + BrC_2H_5 + Na_2 \xrightarrow{-2NaBr} C_6H_5 \cdot C_2H_5 ,$$

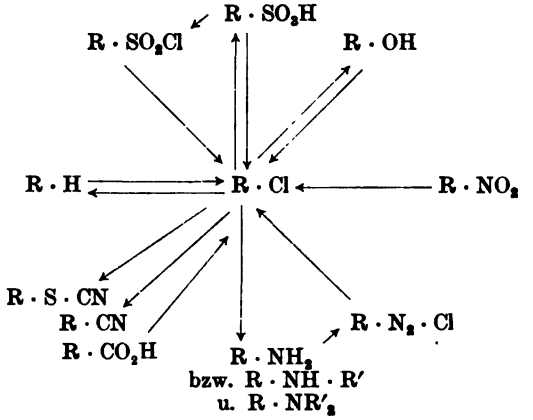
kann hier nur andeutungsweise hingewiesen werden.

Dagegen soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, daß die so energisch auf den aromatischen Kern reagierenden und andere

Substituenten aus ihren Stellungen verdrängenden Halogene doch auch ihrerseits unter gewissen Bedingungen dem Wasserstoff weichen müssen. Insofern ist also die Reaktion der gewöhnlichen Halogenisierung: $R \cdot H + Cl_2 \rightarrow R \cdot Cl + HCl$ umkehrbar zu: $R \cdot Cl + H_2 \rightarrow R \cdot H + HCl$. Als Beispiele seien die folgenden Fälle angeführt:



Die wichtigsten Reaktionen des vorstehenden Abschnittes lassen sich in folgendem Schema zusammenfassen:



b) Die Sulfonierung.

Die Methode der Sulfonierung findet Anwendung einerseits auf Farbstoffe, andererseits auf Zwischenprodukte. Was die Sulfonierung der Farbstoffe selbst anbelangt, so soll sie hier nicht näher betrachtet werden, sondern ausschließlich die Sulfonierung der Zwischenprodukte, für die diese Methode ihre größte Bedeutung hat. Hierbei kann man, ähnlich wie bei den Halogenisierungen (siehe S. 67), unterscheiden 1. Sulfonierungen, bei denen der Wasserstoff eines Radikals durch die Sulfogruppe unmittelbar ersetzt wird, und 2. solche Reaktionen, bei denen nicht Wasserstoff, sondern ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe durch den SO_3H-Rest ersetzt wird.

Was die Sulfonierungen der ersten Art anlangt, so dienen als Mittel zur Verwirklichung dieser Reaktion: die wasserhaltige konzentrierte Schwefelsäure mit etwa 95% H_2SO_4, oder H_2SO_4 selbst, das sog. Monohydrat, oder eine Mischung aus Monohydrat und SO_3, das sog. Oleum, von verschiedenem SO_3-Gehalt[1]).

Als Sulfonierungsmittel hat in neuerer Zeit die sog. Chlorsulfonsäure, $ClSO_3H$, vielfache Anwendung gefunden; es ist das eine Verbindung, die z. B. aus $SO_3 + HCl$ entsteht:

$$O_2SO + HCl \rightarrow O_2S\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}.$$

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf aromatische Verbindungen verläuft im allgemeinen glatter wie die Einwirkung von Schwefelsäure auf Fettkörper. Sie vollzieht sich nach dem Schema:

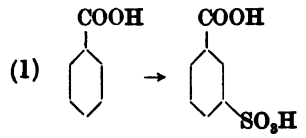
$$R \cdot H + H_2SO_4 \xrightarrow[-H_2O]{} R \cdot SO_3H.$$

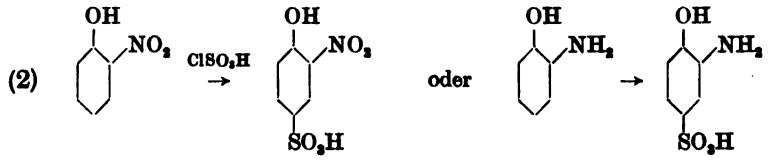
Wenn man die verschiedensten aromatischen Körper der sog. Sulfonierung (gleich Sulfurierung oder Sulfierung) unterwirft, so wird man sehen, daß sie sich sehr unterschiedlich gegenüber der Schwefelsäure verhalten. Es gibt aromatische Verbindungen, die sich sehr leicht sulfonieren lassen, z. B. die Phenole und Naphthole, Resorzin usw. Phenol gibt mit $1^1/_2$ Mol. konzentrierter H_2SO_4 schon bei 15—20° etwa 40% o- und 60% p-Monosulfonsäure, Resorzin liefert mit 2 Mol. konzentrierter H_2SO_4 bei 60° quantitativ eine Disulfonsäure. Es gibt andere aromatische Verbindungen, die sich ziemlich leicht sulfonieren lassen, z. B. Naphthalin; es gibt wieder andere, bei denen man schließlich gewisse Schwierigkeiten bei der Sulfonierung merkt, z. B. Benzol sulfoniert sich schon etwas schwerer wie Naphthalin. Es erfordert zur vollkommenen Monosulfonierung 2 Mol. konzentrierter H_2SO_4 bei etwa 80°; dann gibt es wieder andere, bei denen es einer erhöhten Temperatur bedarf, wie z. B. beim Nitrobenzol, und schließlich finden sich aromatische Verbindungen, die nur sehr schwer sulfoniert werden können, die sich mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Monohydrat überhaupt nicht einigermaßen glatt sulfonieren lassen, und zu deren Sulfonierung daher die Anwendung von Oleum bei höheren Temperaturen erforderlich ist. Dies gilt z. B. für m-Dinitrobenzol, für Benzoesäure,

---

[1]) Man spricht in dieser Beziehung von 10er, 23er, 60er, 80er Oleum; es sind das Mischungen aus H_2SO_4 und SO_3, in welchen enthalten sind 10%, 23%, 60%, 80% usw. SO_3. Die Prozentzahlen geben also an, wieviel Prozent SO_3 in diesen Gemischen zu finden sind. Diese Mischungen von Monohydrat und SO_3 weisen bezüglich der Schmelzpunkte gewisse Eigentümlichkeiten auf. Es gibt einzelne Oleummischungen, z. B. solche mit 30—55% oder mit $>$ 70% SO_3, welche bei niedrigen Temperaturen, etwa + 10°, bereits fest sind, derart, daß Schwierigkeiten beim Gebrauch eines solchen Oleums entstehen können, da es vor seiner Verwendung wieder geschmolzen werden muß.

die sich mit rauchender Schwefelsäure bei 200° sulfoniert (1); ferner für die o- und p-Nitro- und Aminophenole, wie (2). In einzelnen Fällen, in denen man die Sulfonierung in eine bestimmte Richtung lenken will, wendet man die obenerwähnte sehr reaktionsfähige Chlorsulfonsäure





an, z. B. wenn es sich um die Besetzung einer bestimmten Stellung im Molekül handelt und Schwefelsäure selbst nicht dazu geeignet ist, oder wenn man nicht die Sulfonsäure selbst, sondern das sog. Sulfochlorid, das Säurechlorid der Sulfonsäure, erhalten will:

$$R \cdot H + HOSO_2Cl \xrightarrow[-H_2O]{} R \cdot SO_2 \cdot Cl.$$

Ob bei der Einwirkung von $Cl \cdot SO_3H$ eine Sulfonsäure entsteht:

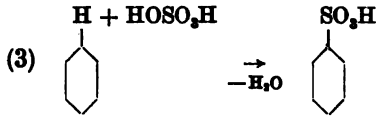
$$R \cdot H + Cl \cdot SO_3H \xrightarrow[-HCl]{} R \cdot SO_3H$$

oder, gemäß obigem Reaktionsschema, das entsprechende Sulfochlorid, hängt von den Reaktionsbedingungen ab (siehe Näheres S. 99).

Man ersieht aus obigem, daß die besonderen Umstände eines jeden einzelnen Falles darüber entscheiden, ob man 95 proz. Schwefelsäure oder Monohydrat oder Oleum oder Chlorsulfonsäure anzuwenden hat. Es kommt darauf an, wie sich der zu sulfonierende Körper dem Sulfonierungsagens gegenüber verhält.

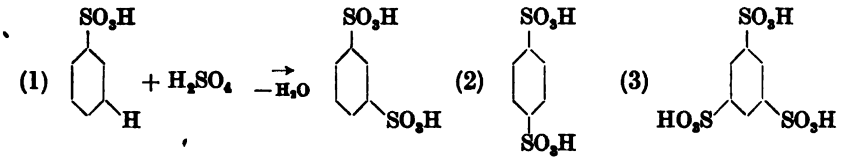
Es seien nunmehr einige Gesetzmäßigkeiten erwähnt, nach denen die Sulfonierungen stattfinden. Gegeben sei zunächst der einfachste Fall, daß an dem aromatischen Körper ein Substituent überhaupt noch nicht vorhanden ist, daß es sich also um einen einfachen Kohlenwasserstoff handelt, z. B. um Benzol, Naphthalin oder Anthrazen.

Was zunächst das Benzol anlangt, so sulfoniert sich dieses bereits mit 95 proz. Schwefelsäure, etwas leichter mit Monohydrat, und zwar bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen; hierbei tritt zunächst eine



Sulfogruppe ein (3). Wenn man weiterhin auf diese Benzolmonosulfonsäure mit starker, zweckmäßig rauchender Schwefelsäure einwirkt, so tritt eine Gesetzmäßigkeit zutage, darin bestehend, daß die Sulfogruppe

nicht willkürlich in irgendeine beliebige von den noch vorhandenen 5 Stellen eintritt; sondern die Sulfogruppe, die bereits im Kern enthalten ist, weist der zweiten, neu eintretenden Sulfogruppe ihren Platz an, und zwar derart, daß ganz vorwiegend die m-Disulfonsäure entsteht (1). Daneben bildet sich, aber in geringer Menge, auch die entsprechende p-Disulfonsäure (2), und zwar wird deren Entstehung begünstigt durch höhere Temperaturen und länger dauernde Einwirkung. Würde man die m-Disulfonsäure weiter mit Schwefelsäure bzw. mit Monohydrat oder Oleum behandeln, so würde eine dritte Sulfogruppe eintreten, und zwar vorwiegend in die 5-Stellung. Man würde also die



1,3,5-Trisulfonsäure (3) erhalten. Es entstehen demnach hintereinander: die Benzolmonosulfonsäure, die Benzol-m-Disulfonsäure und die Benzol-1, 3, 5-Trisulfonsäure.

Aus der oben wiedergegebenen Sulfonierungsgleichung:

$$R \cdot H + H_2SO_4 \xrightarrow{-H_2O} R \cdot SO_3H$$

geht hervor, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff die Sulfonierung sich unter Bildung von Wasser vollzieht, und das ist insofern sehr beachtenswert, als ja durch das Wasser eine Verdünnung der Schwefelsäure stattfindet. Läßt man z. B: Schwefelsäure von 95% H_2SO_4 auf Benzol einwirken, so entsteht bei der Sulfonierung von 1 Mol. Benzol 1 Mol. Wasser; gleichzeitig wird 1 Mol. H_2SO_4 verbraucht, verschwindet also aus dem Sulfonierungsgemisch. Dafür geht aber 1 Mol. Wasser in die übrigbleibende Schwefelsäure. Es findet also durch den Eintritt von Wasser in die sog. Sulfonierungsschmelze eine nicht unerhebliche Verdünnung der Schwefelsäure statt[1]). Einige Prozente machen hier natürlich schon etwas aus.

Die Verdünnung der Schwefelsäure infolge der eingetretenen Sulfonierung wirkt nach zwei Richtungen: 1. hat diese Verdünnung zur Folge,

[1]) Wenn man z. B. 1 Mol. C_6H_6 mit 5 Mol. H_2SO_4 von 95% sulfoniert, so erhält man $C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O + 4$ Mol. H_2SO_4 von 95%. 1 Mol. H_2SO_4 von 95% setzt sich zusammen aus 98 g H_2SO_4 und ca. 5,158 g H_2O. Es entsteht also bei obiger (quantitativ verlaufend gedachter) Sulfonierung ein Gemisch aus 158 g Benzolsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$, $+ 4 \times 98$ g $H_2SO_4 + (4 \times 5{,}158 + 18)$ g H_2O. Das Verhältnis von Schwefelsäure zu Wasser entspricht daher 392 zu 38,632. Demnach ist die Schwefelsäure durch die Sulfonierung des Benzols zur Monosulfonsäure in ihrem Gehalt heruntergegangen von 95% auf etwa 91,03%, wobei von der tatsächlichen weiteren Verdünnung durch die 158 g Benzolmonosulfonsäure gänzlich abgesehen ist. Man ersieht jedenfalls hieraus, daß die Schwefelsäure durch die Sulfonierung ganz beträchtlich verdünnt wird. Dies ist in erhöhtem Maße der Fall, wenn man die Sulfonierung nicht, wie oben angenommen, mit 5 Mol., sondern nur etwa mit 4, 3 oder gar 2 Mol. Schwefelsäure bewirkt.

daß, wenn nicht ein genügend großer Überschuß an Schwefelsäure vorhanden ist, es überhaupt nicht zu einer weiteren Sulfonierung des Kohlenwasserstoffes kommt. Es wird also der Kohlenwasserstoff nicht vollkommen sulfoniert, sondern nur bis zu etwa 75%. Obwohl also die 95 proz. Schwefelsäure imstande ist, die Sulfonierung des aromatischen Körpers herbeizuführen, so wird durch die Verdünnung im Laufe der Sulfonierung die Schwefelsäure, wenn sie in unzureichenden Mengen angewandt wird, so schwach, daß die Sulfonierung zum Stillstand kommt. Während bei Anwendung von 5 Mol. Schwefelsäure (von 95%) die Konzentration, wie oben berechnet (siehe Fußnote), von 95% auf 91,03% zurückgeht, fällt sie bei 4 Mol. auf 89,8%, bei 3 Mol. auf 87,4% und bei 2 Mol. (d. h. bei Anwendung eines Überschusses von nur 1 Mol.) auf 80,9%. Die Folge einer zu weitgehenden Verdünnung ist, daß die letzten Anteile des aromatischen Kohlenwasserstoffes nicht mehr sulfoniert werden. Diesem vorzeitigen Aufhören der Sulfonierung kann man vorbeugen dadurch, daß man entweder entsprechende Überschüsse von Schwefelsäure anwendet, oder dafür sorgt, daß die ursprüngliche Konzentration wieder erreicht wird bzw. erhalten bleibt, und das geschieht durch Zufügen von Oleum. Man hat also zwei Mittel in Fällen, in denen die Durchführung der vollkommenen Sulfonierung Schwierigkeiten macht. Entweder man wendet beträchtliche Mengen einer dünneren Schwefelsäure an, oder man bedient sich einer dünneren Schwefelsäure, hebt aber die durch die Sulfonierung bewirkte Verdünnung auf durch allmählichen Zusatz von rauchender Schwefelsäure. Man kann aber, wie ohne weiteres zu verstehen, auch so verfahren: Man wendet von vornherein eine Mischung aus einer dünneren Schwefelsäure, z. B. Monohydrat, und Oleum an, um auch zum Schluß noch eine solche Konzentration der Schwefelsäure zu haben, daß die Sulfonierung zu Ende geht. Welche Möglichkeit man bevorzugt: viel von der dünneren Schwefelsäure oder eine Mischung aus wenig dünnerer Säure + Oleum, wird in der Regel eine Preisfrage sein[1]).

Noch ein anderer Punkt ist hier zu berühren, nämlich inwiefern gerade die allmähliche Verdünnung der Schwefelsäure oder des sulfonierenden Agens von Interesse und Bedeutung ist. Bekanntlich läßt sich, wie vorhin erwähnt, das Benzol sulfonieren nicht nur zur Mono-, sondern auch zur Di- und Trisulfonsäure. Es wird aber meist erwünscht sein, die Sulfonierung bei einem bestimmten Punkte, etwa der Monosulfonierung, aufzuhalten, und da kann sich der Umstand als sehr wesentlich herausstellen, daß durch die Sulfonierung, nachdem 1 Mol. Schwefelsäure in den Benzolkern eingetreten ist, die Schwefelsäure so verdünnt

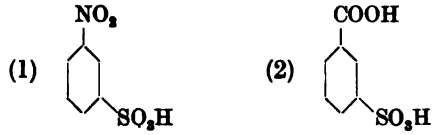
[1]) Es ist ein Unterschied, ob man z. B. nur mit der sechs- oder siebenfachen Menge Monohydrat arbeitet oder mit 4 Teilen Monohydrat und 1 Teil Oleum. Man wird also zu prüfen haben, was das billigere ist, 1 Teil Oleum oder die 2—3 Teile Monohydrat, die man mehr braucht. Wahrscheinlich wird das Oleum das billigere sein, obwohl Oleum. auf gleiche Gewichtsmengen bezogen, wesentlich teurer ist als Monohydrat.

wird, daß die Gefahr der Disulfonsäurebildung verschwindet. Im allgemeinen wird ja die Herstellung einer Disulfonsäure mehr Schwefelsäure nötig machen, als für die Herstellung einer Monosulfonsäure gebraucht wird; eine Disulfonsäure bildet sich also schwerer wie eine Monosulfonsäure und eine Trisulfonsäure schwerer wie eine Disulfonsäure, so daß z. B. eine Schwefelsäure, deren Konzentration noch ausreicht für die Bildung der Monosulfonsäure, für die Bildung der Disulfonsäure nicht mehr ausreicht. Durch diesen Umstand wird es ermöglicht, ziemlich genau die Grenze einzuhalten zwischen der vollkommenen Monosulfonierung und der eben beginnenden Disulfonierung, jedoch nur bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln.

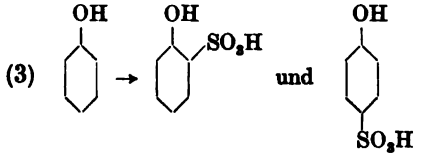
Angenommen, es handle sich um folgendes Sulfonierungsgemisch: 100 g des aromatischen Körpers, der sulfoniert werden soll, 400 g Monohydrat, 100 g Oleum 23 proz. Es sei in der Weise gearbeitet worden, daß das Monohydrat-Oleum-Gemisch vorgelegt und der aromatische Körper in dieses Gemisch eingetragen wurde. Dadurch, daß die ersten 10 g eingetragen wurden, entsteht die äquivalente Menge Wasser, entsprechend der Gleichung von S. 91. Das Wasser wird vom Oleum gebunden zu Schwefelsäure; dies hat eine weitere sehr erhebliche Erwärmung zur Folge. Wenn man also anfangen wollte, in der Weise zu sulfonieren, daß man ohne Vorsichtsmaßregeln von den 100 g des aromatischen Körpers zunächst 10 g einträgt, so würde die Temperatur beträchtlich steigen, und nun befände sich die verhältnismäßig geringe Menge dieser 10 g einer großen Menge einer immer noch sehr starken Schwefelsäure gegenüber, die sogar noch SO_3 enthält. Es würde daher aus den ersten 10 g nicht nur eine Monosulfonsäure entstehen, sondern diese Säure würde sich teilweise zur Di- oder sogar Trisulfonsäure weiter sulfonieren. Man sieht also, man wird entweder zunächst nur mit Monohydrat sulfonieren und erst wenn die 100 g eingetragen sind, wird man, um die Sulfonierung zu beenden, Oleum hinzufügen, oder man wird durch starke Abkühlung verhindern, daß das Sulfonierungsgemisch infolge der Bildungswärme des Wassers und der Reaktion zwischen Oleum und Wasser eine höhere Temperatur annimmt als anfangs vorhanden war. Auf diese Weise wird es in der Regel gelingen, die Entstehung der Disulfonsäure hintanzuhalten. Der sicherste Weg aber ist wohl meist der, daß man überhaupt nicht mit einem oleumhaltigen Gemisch anfängt in einem Falle, in dem der aromatische Körper sich verhältnismäßig leicht zur Disulfonsäure sulfoniert. Das wird der Fall sein bei Kohlenwasserstoffen selbst. Wenn aber der aromatische Körper schon mehrere Substituenten enthält und sich infolgedessen schwerer sulfoniert, dann kann man unbedenklich die Oleummischung vorlegen und nötigenfalls kühlen. Aber selbst das ist nicht in allen Fällen notwendig, und man kann dann ohne weiteres den aromatischen Körper nach und nach eintragen. Es kommt also sehr darauf an, wie sich der aromatische Körper gegenüber dem Sulfonierungsgemisch verhält. Ist Gefahr vorhanden, daß bei höherer Temperatur, besonders anfangs in-

folge des starken Überschusses an Sulfonierungsmittel, die Sulfonierung weiter geht als gewünscht, so muß man entweder stark kühlen, oder man wendet überhaupt nicht das normale Sulfonierungsgemisch an, sondern sozusagen als Ersatzmittel eine schwächere Schwefelsäure, die man vorlegt; man trägt dann zunächst alles in die Schwefelsäure ein und führt die Sulfonierung zu Ende dadurch, daß man noch stärkere Schwefelsäure in Form von Oleum zugibt. Das ist jedenfalls der sicherste Weg. Man wird natürlich nicht eine zu dünne Schwefelsäure vorlegen dürfen; dies würde zuviel Oleum erfordern, um die nötige Konzentration der Schwefelsäure bis zum Schluß aufrechtzuerhalten. Man wird vielmehr mit der Konzentration der Schwefelsäure möglichst hoch und dafür mit der Temperatur möglichst weit herunter gehen.

Wir fahren nunmehr fort in der Betrachtung der Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Substitution. Ähnlich einer im aromatischen Kern bereits vorhandenen Sulfogruppe, die die neu eintretende Sulfogruppe in die m-Stellung dirigiert (siehe S. 93), verhält sich auch die Nitrogruppe, ferner die Karboxylgruppe und die Aldehydgruppe; sie alle bewirken den Eintritt einer neu eintretenden Sulfogruppe in die m-Stellung, während die Hydroxylgruppe, die Aminogruppe oder Chlor und die Methylgruppe in die o- und p-Stellung dirigieren. Demgemäß entstehen z. B. bei der Sulfonierung von Nitrobenzol, das sich wesentlich schwerer sulfoniert als Benzol selbst, mit rauchender Schwefelsäure bei 60° etwa 90% Nitrobenzol-m-Sulfonsäure (1), bei der Sulfonierung der Benzoesäure bildet sich fast ausschließlich die Benzoe-m-Monosulfon-

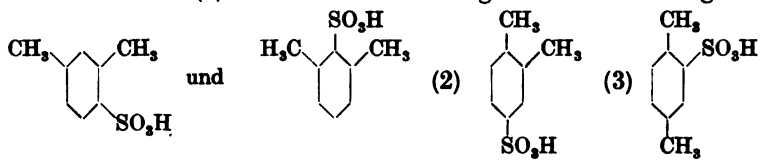


säure oder die m-Sulfobenzoesäure (2) (siehe oben); während Phenol sich, je nach den Umständen, zur o-Sulfonsäure und zur p-Phenolsulfonsäure sulfoniert (3) (siehe oben). Aus Phenol entstehen also die zwei Isomeren,

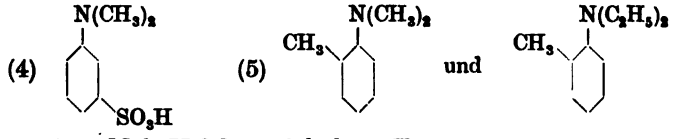


und zwar ist es von der Temperatur abhängig, ob man hauptsächlich die eine oder die andere erhält. Bei höheren Temperaturen entsteht vorwiegend die p-Sulfonsäure, die auch durch Umlagerung, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, aus der o-Sulfonsäure erhalten werden kann. Etwas anders ist es beim Anilin, welches sich wesentlich schwerer als Phenol und dabei unter bestimmten Bedingungen ziemlich ausschließlich in der p-Stellung sulfoniert; auch bei Chlorbenzol und bei Toluol tritt die Sulfogruppe ähnlich wie bei Anilin vorwiegend in die p-Stellung. Man begegnet hier also ganz ähnlichen Verhältnissen wie bei der Chlorierung.

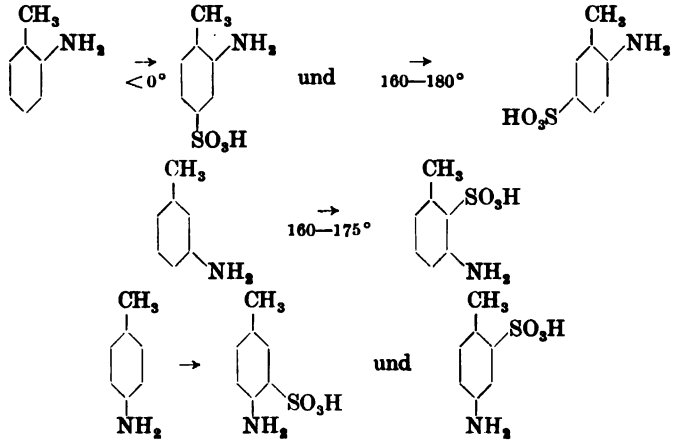
Im einzelnen sei über die Sulfonierung der Benzolderivate noch folgendes mitgeteilt: von den drei isomeren Xylolen sulfoniert sich am leichtesten das m-Xylol, und zwar entstehen mit konzentrierter H_2SO_4 bei zweistündigem Erhitzen auf 100° die beiden Sulfonsäuren (1), das o-Xylol sulfoniert sich etwas schwieriger zu (2); am schwierigsten wird p-Xylol sulfoniert zu (3). Bei den Abkömmlingen des Anilins hängt das



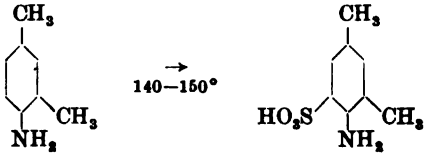
Ergebnis ebenso wie bei Anilin selbst wesentlich von den Reaktionsbedingungen ab. Dimethylanilin liefert mit 30 proz. Oleum bei 60° sulfoniert vorwiegend (bis zu 60%) eine m-Sulfonsäure (4); ganz ebenso verhalten sich die o-Toluidinabkömmlinge (5). Beim Backprozeß, d. h. beim



Erhitzen mit 1 Mol. H_2SO_4 auf höhere Temperatur, etwa gegen 200°, liefern Anilin und Dimethylanilin jedoch fast ausschließlich die p-Sulfonsäure. Die Kernhomologen des Anilins verhalten sich folgendermaßen:

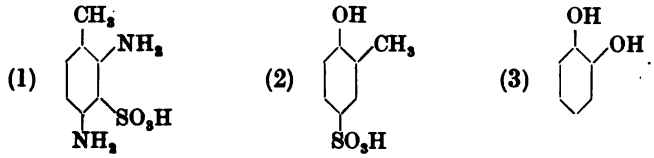


p-Toluidin sulfoniert sich am schwierigsten von den drei Isomeren,

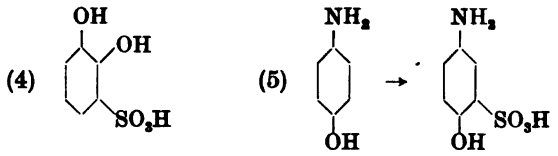


(siehe auch S. 99). Von den Diaminen läßt sich das m-Toluylendiamin sulfonieren zu (1).

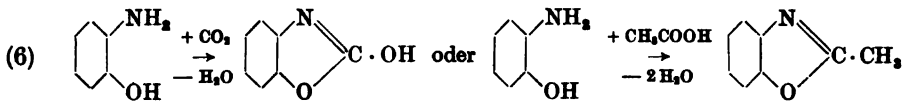
Von den Oxybenzolen verhält sich das o-Kresol dem Phenol analog: Beim Sulfonieren in der Wärme entsteht vorwiegend die p-Sulfon-



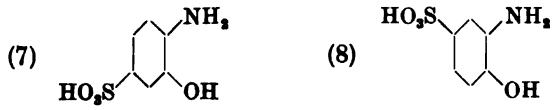
säure (2). Brenzkatechin (3) sulfoniert sich merklich schwerer als das isomere Resorzin; es liefert bei 100° mit konzentrierter H_2SO_4 die Monosulfonsäure (4). Mit rauchender Schwefelsäure erhält man eine



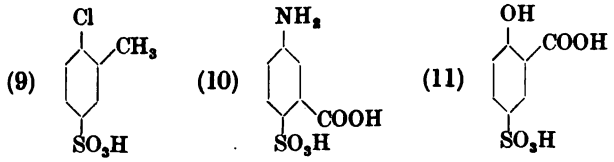
Disulfonsäure. Auch bei den o- und p-Aminophenolen beobachtet man einen erheblichen Widerstand gegenüber dem Eintritt der Sulfogruppe. Bei beiden Isomeren wirkt die OH-Gruppe platzanweisend,



also z. B. (5). Bei den o-Aminophenolen kann man durch Oxazolbildung, z. B. (6), bewirken, daß die Sulfogruppe in p-Stellung zur Aminogruppe tritt, so daß man, nach Abspaltung des Kohlensäure-

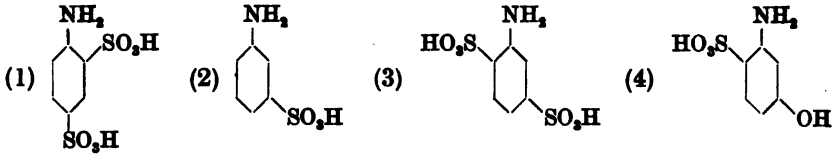


oder Essigsäurerestes, die isomere Monosulfonsäure (7), statt (8) erhält. Von den beiden Chlortoluolen sulfoniert sich die o-Verbindung leichter, zu (9), als die isomere p-Verbindung. m-Aminobenzoesäure liefert (10), Salizylsäure (11). Anilin-o- und p-Sulfonsäure sulfonieren sich beide

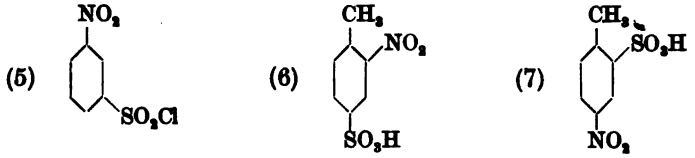


weiter zu derselben Disulfonsäure (1). Die Metanilsäure (2) liefert nach neueren Feststellungen die Disulfonsäure (3), aus der in der Alkalischmelze die wertvolle m-Aminophenolsulfonsäure III (4) hervorgeht.

Von Interesse sind noch die Nitroverbindungen. Wie schon erwähnt, sulfoniert sich Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure zur m-Sulfon-

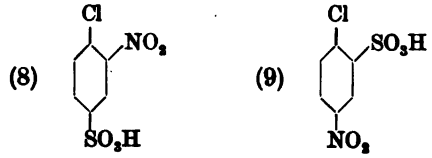


säure. Die gleiche Verbindung erhält man mit 1 Mol. Chlorsulfonsäure; wendet man mehr Chlorsulfonsäure an, so entsteht das Sulfochlorid (5). Beim Vergleich der beiden isomeren Nitrotoluole beobachtet man, daß auch hier das o-Isomere, bei Anwendung rauchender Schwefelsäure,

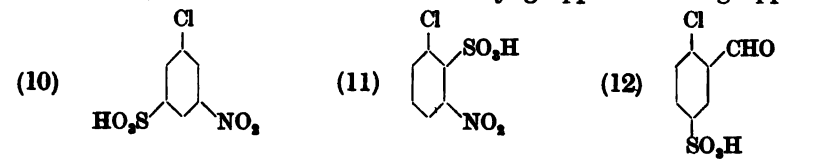


leichter reagiert. Man erhält (6) und aus dem p-Isomeren die Säure (7), eine Sulfonsäure, die für die Erzeugung gelber Baumwollfarbstoffe der Stilbenreihe von Wichtigkeit ist (siehe S. 389).

Von den 3 isomeren Nitrochlorbenzolen reagiert gleichfalls die o-Verbindung am leichtesten, die p-Verbindung am schwersten; man



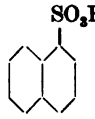
erhält aus ersterer die Säure (8), aus letzterer die Verbindung (9). Bei m-Nitrochlorbenzol verläuft die Sulfonierung nicht einheitlich. Man erhält (10) (also Platzanweisung durch die Nitrogruppe), daneben (11), wobei Chlor entscheidet. Daß die Aldehydgruppe die Sulfogruppe in

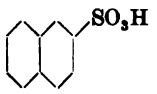


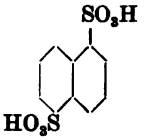
die m-Stellung verweist, wurde bereits auf S. 96 erwähnt. Unterwirft man ein Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd der Sulfonierung, so reagiert zunächst nur die o-Verbindung und liefert (12), während das p-Isomere, ähnlich wie in den obenerwähnten Fällen, unverändert bleibt.

Eine sehr wichtige Gruppe von Zwischenprodukten bilden die Sulfonsäuren der Naphthalinreihe. Diese haben eine hervorragende Bedeutung erlangt für die Darstellung von Azofarbstoffen, jener sowohl der Zahl wie dem jährlichen Verbrauch nach wohl wichtigsten Farbstoffklasse. Es gibt wenig Azofarbstoffe von Bedeutung, die nicht den Naphthalinkern enthalten; nur ein verhältnismäßig kleiner Teil von ihnen baut sich ausschließlich aus Benzol- oder anderen Kernen auf.

Das Naphthalin selbst sulfoniert sich ziemlich leicht, und dabei hängt es wieder von den Bedingungen ab, welche von den beiden isomeren Monosulfonsäuren des Naphthalins entsteht. Das Naphthalin kann bekanntlich zwei verschiedene Monoderivate bilden, die man durch α und β unterscheidet. Im allgemeinen ist die Entstehung der α-Sulfonsäure (1) bei niedrigen Temperaturen bevorzugt, während sich bei höheren Temperaturen die Sulfonierung in β-Stellung (2) vollzieht. Die Sul-

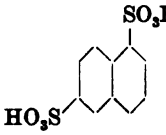
(1) 

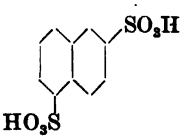
(2) 

(3) 

fonierung verläuft aber bei niederen Temperaturen nicht ganz ausschließlich im Sinne der Bildung von α- und bei höheren nicht ganz ausschließlich im Sinne der Bildung von β-Sulfonsäure. Eine zu weitgehende Steigerung der Temperatur behufs Begünstigung der β-Säure ist wegen der Gefahr einer Disulfonierung gleichfalls zu vermeiden.

Es fragt sich nun, welcher Art sind die Disulfonsäuren, die bei der weiteren Sulfonierung der Monosulfonsäuren entstehen? Betrachten wir zunächst die Naphthalin-α-Sulfonsäure. Es ist bemerkenswert, daß die Sulfonierung dieser Säure sich niemals so gestaltet, daß die zweite Sulfogruppe in den bereits sulfonierten Kern eintritt; sie tritt vielmehr nur in den „anderen" Kern ein, der noch nicht besetzt ist. Aus der α-Monosulfonsäure entsteht zunächst die 1, 5-Naphthalindisulfonsäure (3), bei höheren Temperaturen jedoch tritt die Sulfogruppe in die 6-Stellung ein, so daß man erhält die 1, 6-Naphthalindisulfon-

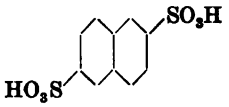
(4) 

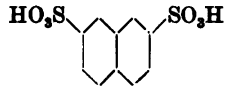
(5) 

säure (4). Man kann demgemäß die α-Naphthalinmonosulfonsäure nach Belieben überführen in die 1, 5-Naphthalindisulfonsäure (bei niederer Temperatur) oder in die 1, 6-Naphthalindisulfonsäure (bei höherer Temperatur).

Auch bei der β-Sulfonsäure tritt bei weiterer Sulfonierung die Sulfogruppe in den noch nicht sulfonierten Kern. Bei niederer Temperatur tritt sie ein in die 5-Stellung, so daß man erhält eine 2, 5- = 1, 6-Naphthalindisulfonsäure (5), bei höherer Temperatur jedoch entsteht, indem

die zweite Sulfogruppe wieder eine β-, nämlich die 6-Stellung aufsucht, die 2, 6-Naphthalindisulfonsäure (1). Es macht sich nun eine weitere wichtige Eigenschaft der Naphthalinsulfonsäuren bemerkbar, nämlich die, daß sie unter gewissen Bedingungen, in der Regel durch Steigerung der Temperatur, eine Umlagerung erfahren derart, daß die stabilste Konfiguration entsteht. Die eben genannten isomeren Naphthalindisulfonsäuren sind mehr oder minder vollkommen überführbar durch nachträgliche Erhitzung in die stabilste Naphthalindisulfonsäure, und das ist die 2, 7-Naphthalindisulfonsäure (2). Worauf diese Umwandlung be-

(1) 

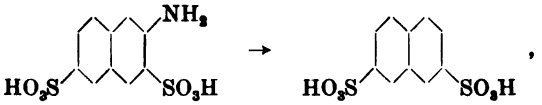
(2) 

ruht, ist nicht ganz leicht zu sagen. Man kann annehmen, als Erklärungsmöglichkeit, eine Art Hydrolyse der Naphthalindisulfonsäure, nach der Gleichung:

$$R \cdot SO_3H \xrightarrow{+H_2O} R \cdot H + H_2SO_4 .$$

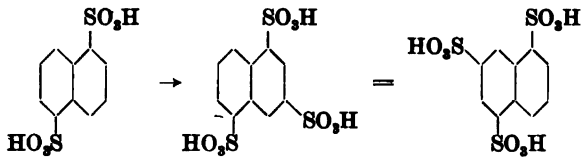
Es ist kein Zweifel, daß die Sulfonierungsreaktion unter gewissen Bedingungen umkehrbar ist. Man kann also eine Sulfonsäure durch Hydrolyse überführen in den entsprechenden Kohlenwasserstoff plus Schwefelsäure. Die Hydrolyse der Sulfonsäuren bei höherer Temperatur ist demgemäß ein Vorgang, durch welchen die Schwefelsäure wieder konzentrierter wird (vgl. S. 93), und die konzentriertere Schwefelsäure wird sich sozusagen den Platz aussuchen, der ihr am meisten zusagt, an dem sie am festesten haftet, und das ist im vorliegenden Falle die 2, 7-Stellung. Die 2, 6-Säure würde nach der obigen Annahme durch Hydrolyse übergehen in die β-Monosulfonsäure und diese würde sich sulfonieren zur stabilen 2, 7-Disulfonsäure. Diese erfährt dann, falls man die entsprechenden Reaktionsbedingungen einhält, keine Hydrolyse, während die drei isomeren (1,5-, 1, 6- und 2, 6-) Disulfonsäuren unter den gleichen Reaktionsbedingungen so lange hydrolytisch gespalten werden, d. h. umgelagert werden, bis alle mehr oder minder vollkommen in die 2, 7-Disulfonsäure übergegangen sind.

Bemerkt sei, daß man auch noch auf anderem Wege Naphthalin-Mono-, Di- und Trisulfonsäuren erhalten kann. Wenn man z. B. aus einer 2-Naphthylamin-3, 6-Disulfonsäure die Aminogruppe auf dem bekannten Wege des Diazotierens und Verkochens mit Alkohol entfernt:

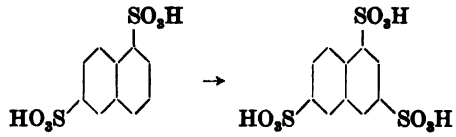
(3) 

würde man eine 3, 6- = 2, 7-Naphthylamindisulfonsäure erhalten (3), die also in diesem Falle nicht durch unmittelbare Sulfonierung des Naphthalins entsteht, sondern auf einem Umwege.

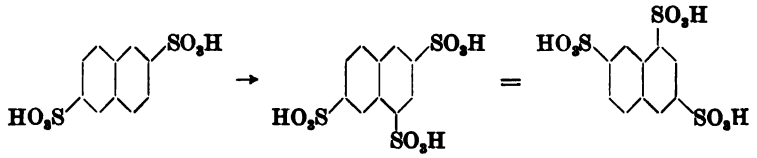
Die Disulfonsäuren gehen bei der weiteren Sulfonierung über in Trisulfonsäuren, und zwar liefert die 1, 5-Naphthalindisulfonsäure eine 1, 3, 5- = 1, 5, 7-Naphthalintrisulfonsäure (1). Die 1, 6-Naphthalindisul-

(1) 

fonsäure sulfoniert sich zur 1, 3, 6-Naphthalintrisulfonsäure (2). Die symmetrisch gebaute 2, 6-Naphthalindisulfonsäure wird sich in einer

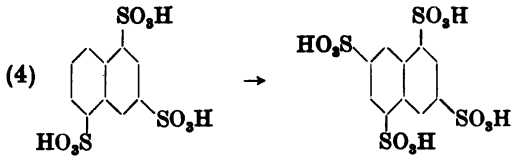
(2) 

der beiden zur Sulfogruppe m-ständigen α-Stellungen sulfonieren[1]); es entsteht also die 2, 4, 6- = 1, 3, 7-Naphthalintrisulfonsäure (3).

(3) 

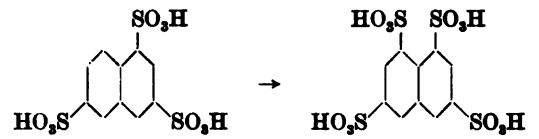
Und schließlich die 2, 7-Naphthalindisulfonsäure wird sich vor allem in einer α-Stellung sulfonieren. Die Stellungen 1 und 8 sind aber ausgeschlossen wegen der o-Stellung zu einer bereits vorhandenen Sulfogruppe (siehe Fußnote); die Stellungen 4 und 5 sind gleichwertig. Es entsteht also die 2, 4, 7- = 1, 3, 6-Naphthalintrisulfonsäure. Wir haben es infolgedessen nur mit drei Trisulfonsäuren zu tun, die unmittelbar und verhältnismäßig leicht durch Sulfonierung erhalten werden können; die 1, 3, 5-, die 1, 3, 6- und die 1, 3, 7-Säure.

Sulfoniert man weiter, so gelangt man zu den Tetrasulfonsäuren, und zwar liefert die 1, 3, 5-Naphthalintrisulfonsäure die 1, 3, 5, 7-Tetrasulfonsäure (4), indem die vierte Sulfogruppe in die m-Stellung zur Sul-

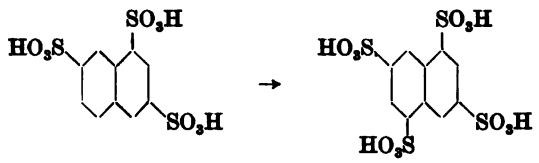
(4) 

[1]) Der Eintritt in die 1- oder 5-Stellung ist deshalb ausgeschlossen, weil Sulfogruppen nur unter ganz besonderen Umständen in o-Stellung zueinander treten; die Entstehung der 1, 2, 6- = 2, 5, 6-Säure kommt daher nicht in Betracht; die 2, 4, 6- und 2, 6, 8-Säure sind identisch miteinander und gleich der 1, 3, 7-Säure.

fogruppe in 5 tritt. Bei der 1, 3, 6-Naphthalintrisulfonsäure kommt für die weitere Sulfonierung wohl vorwiegend die 8-Stellung in Betracht (1),

(1) 

obwohl die periständige Sulfogruppe in 1 den Eintritt erschwert. Bei der 1, 3, 7-Trisulfonsäure ist die 5-Stellung bevorzugt als α-Stellung und gleichzeitig als m-Stellung zur Sulfogruppe in 7. Es entsteht also die 1, 3, 5, 7-Tetrasulfonsäure (2), die auch, wie oben erwähnt, aus der 1, 3, 5-Trisulfonsäure erhalten werden kann.

(2) 

Von den isomeren Trisulfonsäuren ist die 1, 3, 6-Säure wohl die wichtigste als Ausgangsmaterial für die Darstellung von verschiedenen Naphthalinderivaten (siehe S. 112f.). Die Naphthalinsulfonsäuren haben auch als solche eine gewisse Bedeutung insofern, als sie unmittelbar zum Aufbau von Farbstoffen benutzt werden können. Allerdings geschieht dies nur in sehr beschränktem Umfang. Es gibt einzelne Triphenylmethanfarbstoffe, welche in der Weise erzeugt werden, daß man gewisse Zwischenprodukte, die sog. Benzhydrole, mit Naphthalinsulfonsäuren kondensiert und die so entstehenden Leukoprodukte alsdann durch Oxydation in die Farbstoffe überführt (siehe S. 283).

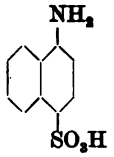
Neuerdings hat man auch wieder versucht, die Naphthalinsulfonsäuren zur Herstellung haltbarer Diazoniumverbindungen zu verwenden. Die Diazoniumverbindungen werden im allgemeinen durch Säuren oder saure Salze beständig gemacht. Als Säuren lassen sich zu diesem Zweck die Naphthalinsulfonsäuren benutzen. Die Naphthalinsulfonsäuren sind ziemlich starke Säuren, was daraus hervorgeht, daß sie z. B. imstande sind, aus Kochsalz Salzsäure freizumachen. Mit Diazoniumsalzen des p-Nitranilins entstehen leicht die Diazoniumnaphthalinsulfonate, wie z. B.

$$O_2N-C_6H_4-\underset{\underset{N}{\|\|}}{N}-O\cdot O_2S\cdot C_{10}H_7\ ,$$

von denen einzelne sehr schwer, einzelne (insbesondere die Polysulfonate) ziemlich leicht löslich sind, und die fast durchgehends durch große Beständigkeit ausgezeichnet sind.

Das über die Azidität Gesagte gilt zunächst für die einfachen Naphthalinsulfonsäuren, welche also außer den Sulfogruppen keine weiteren Substituenten enthalten, dann aber vor allem auch für diejenigen Naph-

thalinsulfonsäuren, welche noch sog. „saure" Substituenten enthalten, wie Nitro- und Hydroxylgruppen oder Chlor. Während die Oxy-, Chlor- und Nitronaphthalinsulfonsäuren sehr starke Säuren sind, besitzen im Gegensatz dazu die Aminonaphthalinsulfonsäuren, insbesondere die Aminonaphthalinmonosulfonsäuren, wie z. B. die 1, 4-Naphthylaminsulfonsäure (Naphthionsäure) (1) den Charakter schwacher Säuren,

(1) 

indem offenbar die Azidität der Sulfogruppe durch die basische Aminogruppe abgeschwächt wird. In einzelnen Fällen nimmt man die Bildung innerer Salze an. Die Naphthalinpolysulfonsäuren bilden, mit Kochsalz zusammengebracht, vielfach saure Salze, etwa (2), während Naphtholsulfonsäuren derart auf Kochsalz einwirken, daß sich naphtholsulfonsaures Natron bildet (3). Die freien Naphtholsulfonsäuren sind, eben

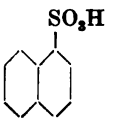
(2) $C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3H\\SO_3Na\end{matrix}$ (3) $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix}$

infolge ihrer starken Azidität, als solche nur sehr schwer aus den Salzen in reinem Zustande zu isolieren.

Die Naphthalinsulfonsäuren können zwar, wie oben erwähnt, in einzelnen Fällen unmittelbar zur Farbstoffsynthese Verwendung finden, sind aber in einer sehr wesentlichen Beziehung nicht reaktionsfähig, insofern nämlich, als sie mit den Diazoverbindungen keine Azofarbstoffe zu bilden vermögen. Sie geben mit den Diazoverbindungen nur die oben schon angeführten Naphthalinsulfonate, deren Konstitution (siehe oben) wesentlich von dem Typus eines normalen Azofarbstoffs abweicht. Es handelt sich übrigens um eine immerhin beschränkte Verwendung, die die Naphthalinsulfonsäuren in dieser Richtung finden könnten, während ihre Hauptbedeutung darin liegt, daß sie Zwischenprodukte darstellen, aus welchen erst durch weitere chemische Umwandlungen die kombinationsfähigen Azokomponenten gebildet werden. Der Begriff „kombinationsfähige Azokomponente" spielt, wie wir später sehen werden, bei den Naphthalinderivaten die Hauptrolle.

Von den Reaktionen, die zur Umwandlung der Naphthalinsulfonsäuren in Azokomponenten dienen, sollen nur die allerwichtigsten: die Nitrierung, die Verschmelzung, eventuell noch die Chlorierung an dieser Stelle eingehender erörtert werden.

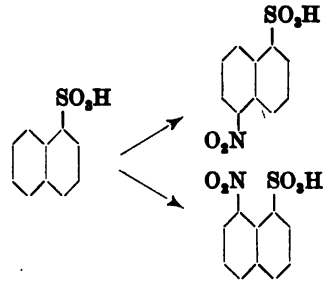
Fangen wir mit der Naphthalin-α-Sulfonsäure an (4).

(4) 

Wenn man die Naphthalin-α-Sulfonsäure mit Ätzkali verschmilzt, so erhält man α-Naphthol. Den Prozeß der Verschmelzung, die sog. Alkalischmelze, werden wir später noch genauer zu betrachten haben. Es ist das der eine Weg, um α-Naphthol technisch herzustellen; einen anderen, der vom α-Naphthylamin ausgeht, werden wir in einem späteren Abschnitt (siehe S. 209) kennen lernen.

Wenn man Naphthalin-α-Sulfonsäure nitriert, so erhält man zwei isomere Nitronaphthalinsulfonsäuren. Es tritt die Nitrogruppe teils in die 5-Stellung, teils in die 8-Stellung, und zwar etwa in dem Verhältnis, daß kaum ein Drittel in Nitronaphthalinsulfonsäure 1, 5 und reichlich zwei Drittel Nitronaphthalinsulfonsäure 1, 8 entstehen (1). Die beiden

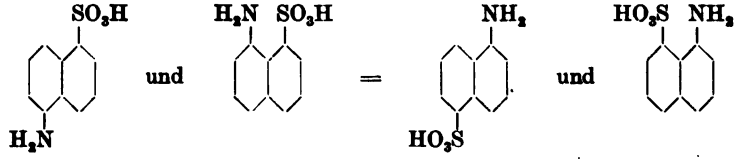
(1)



Nitronaphthalinsulfonsäuren werden durch Reduktion in die entsprechenden 1, 5- und 1, 8-Naphthylaminsulfonsäuren (2) übergeführt. Der Prozeß der Reduktion von Nitroverbindungen wird später noch zu besprechen sein.

Man sieht zunächst schon am Beispiel der α-Sulfonsäure, daß die Nitrierung einer Naphthalinsulfonsäure in α-Stellung erfolgt. Man kann

(2)

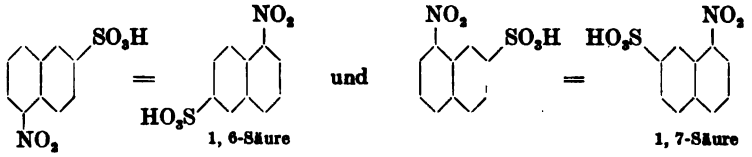


aber sogar als Regel aufstellen, daß bei der Nitrierung von Naphthalinsulfonsäuren[1]) die α-Stellung bevorzugt ist. Es ist dies freilich eine Regel, die nicht ohne Ausnahmen ist, wie wir später noch sehen werden (siehe S. 107).

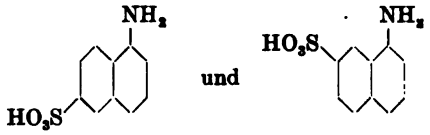
Bei der Nitrierung der Naphthalin-β-Sulfonsäure entstehen nun gleichfalls zwei isomere Nitronaphthalinmonosulfonsäuren: 1, 6 und 1, 7, wobei nicht ausgeschlossen ist, daß in ganz geringer Menge sich auch noch die beiden isomeren Nitronaphthalinsulfonsäuren 1, 2 und 1, 3 bilden. Von den vier α-Stellungen der Naphthalin-β-Sulfonsäure 1, 4, 5 und 8 kommen für die Nitrierung technisch nur die beiden letzteren

[1]) Über die Nitrierung von Phenolen der Naphthalinreihe, z. B. α-Naphthol, (siehe S. 122).

in Betracht; die beiden anderen haben nur ganz untergeordnete Bedeutung. Man erhält somit als Hauptprodukt zwei isomere Nitronaphthalinsulfonsäuren, nämlich 1. die 1, 6- und 2. die 1, 7-Säure (1), und

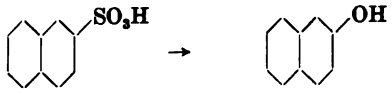
(1) 

zwar hängt das Verhältnis, in dem die beiden nebeneinander entstehen, ab von den Reaktionsbedingungen, insbesondere von der Temperatur. Es entsteht vorwiegend die 1, 7-Sulfonsäure, aber das Verhältnis kann durch geeignete Temperatur und Konzentration zugunsten der 1, 6-Sulfonsäure beeinflußt werden. Die 1, 6- und 1, 7-Sulfonsäure gehen durch Reduktion unter entsprechenden Reaktionsbedingungen in die 1, 6- und 1, 7-Naphthylaminsulfonsäure (2) über.

(2) 

Es entsteht also ein technisches Gemisch der beiden Isomeren 1, 6 und 1, 7, die man als Clevesche Säuren bezeichnet. Sie können auf Grund der verschiedenen Löslichkeit getrennt werden, wovon man aber, im Gegensatz zu den vorhin erwähnten Abkömmlingen der α-Sulfonsäure (1, 5- und 1, 8-Säure), in der Regel keinen Gebrauch macht, weil sie sich sehr ähnlich verhalten. Sie sind außerordentlich wichtig, und zwar besteht ihre Hauptbedeutung darin, daß sie als sog. Zwischenkomponenten bei der Darstellung von sekundären Dis- und Trisazofarbstoffen (siehe S. 370) benutzt werden können. Die 1, 6- und die 1, 7-Sulfonsäure haben, wie man sieht, eine freie p-Stellung zur Aminogruppe und liefern daher unter geeigneten Bedingungen p-Aminoazofarbstoffe, welche zwar als solche gewöhnlich keine Bedeutung haben, die aber wertvolle Zwischenfarbstoffe darstellen, indem sie durch weitere Diazotierung übergeführt werden können in Diazoazoverbindungen und durch die anschließende Kupplung, z. B. mit Schäffersalz oder R-Salz u. dgl., in sekundäre Disazofarbstoffe oder weiterhin in Trisazofarbstoffe.

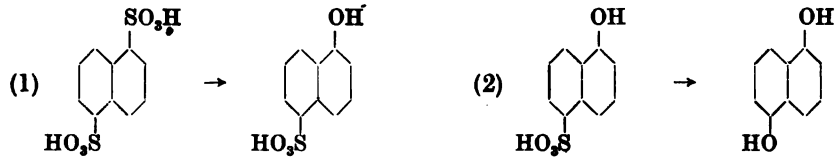
Unterwirft man die Naphthalin-β-Sulfonsäure der Alkalischmelze, so entsteht das β-Naphthol (3). Das β-Naphthol ist ein Körper von sehr

(3) 

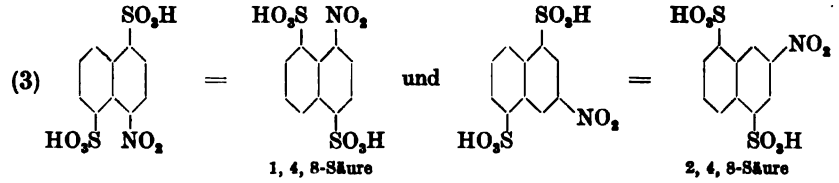
großer technischer Bedeutung, eines der wichtigsten Naphthalinderivate, das wir haben, man kann vielleicht sagen, das wichtigste, das jedes Jahr

in Hunderttausenden von Kilogramm erzeugt wird, und zwar dient das β-Naphthol einerseits zur Darstellung von β-Naphtholsulfonsäuren, die dann weiter, entweder als solche oder in ihren Derivaten, für die Azofarbstoffbildung verwendet werden, oder β-Naphthol wird übergeführt in β-Naphthylamin, oder, und das ist wohl heute vielleicht seine Hauptverwendung, das β-Naphthol dient dazu, um diazotierbare Farbstoffe auf der Faser zu entwickeln (siehe S. 380). Diese „Entwicklung" durch Kupplung eines diazotierten Farbstoffes mit β-Naphthol wird nicht ausgeführt in den Farbenfabriken, sondern in den Färbereien. Der Färber führt den Diazotierungsprozeß „auf der Faser" aus und kuppelt dann den „auf der Faser" diazotierten Farbstoff mit β-Naphthol. Diese Verwendung des β-Naphthols zum Entwickeln von Farbstoffen auf der Faser hat heute einen sehr großen Umfang angenommen (siehe S. 381 f.). Die Nitrierung des β-Naphthols spielt keine Rolle und wird technisch wohl auch nicht ausgeführt.

Die 1, 5-Naphthalindisulfonsäure kommt in Betracht für die Prozesse der Nitrierung und der Verschmelzung. Wenn man die 1, 5-Naphthalindisulfonsäure bei niederen Temperaturen verschmilzt, so wird nur eine Sulfogruppe verschmolzen, und man erhält die 1, 5-Naphtholsulfonsäure (1). Verschmilzt man die 1, 5-Naphthalindisulfonsäure bei höheren Temperaturen und mit stärkerem Alkali, so werden beide Sulfogruppen verschmolzen, und es entsteht das 1, 5-Dioxynaphthalin (2). Beide Verbindungen finden als Azokomponenten Verwendung.

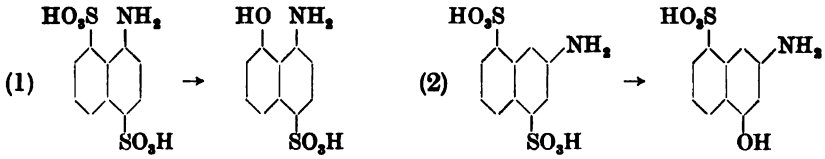


Wenn man die 1, 5-Naphthalinsulfonsäure nitriert, so entstehen zwei isomere Nitronaphthalindisulfonsäuren, die 1, 4, 8- und die 2, 4, 8-Säure (3).



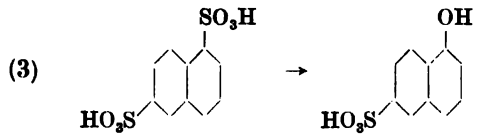
Es macht sich also hier die oben angekündigte Ausnahme bei der Nitrierung bemerkbar, indem sich außer der α-Nitronaphthalindisulfonsäure eine isomere β-Nitronaphthalindisulfonsäure bildet. Offenbar machen sich hier sterische Hinderungen geltend. Die aus den beiden Nitronaphthalindisulfonsäuren durch Reduktion entstehenden Naphthylamindisulfonsäuren lassen sich leicht trennen und haben technische Bedeutung. Die 1, 4, 8-Naphthylamindisulfonsäure hat heute allerdings etwas von ihrer früheren Wichtigkeit verloren, wird aber

immerhin noch in ziemlich erheblichem Maße benutzt als Zwischenprodukt zur Darstellung der 1, 8, 4-Aminonaphtholsulfonsäure (1). Die 1, 8, 4-Säure entsteht aus der Disulfonsäure durch partielle Verschmelzung, wobei die Sulfogruppe in 8-Stellung verschmolzen wird. Die 2, 4, 8-Nitronaphthalindisulfonsäure bzw. die aus ihr durch Reduktion erhältliche Aminonaphthalindisulfonsäure findet nun eine ganz andersartige Verwendung. Sie läßt sich zwar gleichfalls verschmelzen zu einer Aminonaphtholsulfonsäure, sogar sehr leicht; die Verschmelzung verläuft aber hier anders. Es verschmilzt sich nämlich die Sulfogruppe in 4-Stellung, und man erhält demgemäß die 2, 4, 8-Aminonaphtholsulfonsäure (2). Diese hat aber technisch keine Bedeutung. Der große tech-

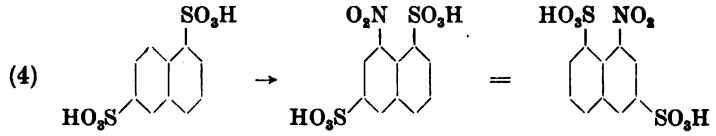


nische Wert der 2, 4, 8-Naphthylamindisulfonsäure selbst liegt darin, daß sie diazotiert und alsdann mit Azokomponenten gekuppelt werden kann. Sie spielt also als Diazokomponente (siehe S. 354), nicht aber als Azokomponente eine wichtige Rolle[1]).

Wenn die 1, 6-Naphthalindisulfonsäure verschmolzen würde, so würde entstehen, indem die Sulfogruppe in α- sich verschmilzt, die 1, 6-Naphtholsulfonsäure (3). Diese Säure hat aber keine Bedeutung; und zwar des-

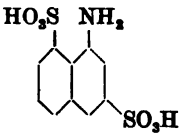


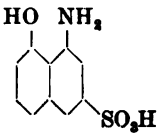
halb, weil sie p-Azofarbstoffe gibt, die wertlos sind. Sehr wichtig dagegen ist die Nitrierung der 1, 6-Naphthalindisulfonsäure. Es sind zwar drei α-Stellungen frei; aber die p-Stellung in 4 und die o-Stellung in 5 kommen aus bekannten Gründen, weil nämlich die Nitrogruppe nicht gern in p- oder o-Stellung zur Sulfogruppe tritt, nicht in Betracht, die m-ständige 8-Stellung ist also bevorzugt. Man erhält demgemäß fast ausschließlich die 1, 3, 8-Nitronaphthalindisulfonsäure (4), die durch Reduktion

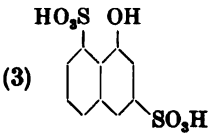


[1]) Die Säure wird C-Säure genannt, wohl weil die Firma Leopold Cassella & Co. sie sozusagen technisch „entdeckt" und benutzt hat zur Herstellung von Azofarbstoffen, nachdem sie längere Zeit hindurch als unerwünschtes Nebenprodukt stiefmütterlich behandelt worden ist.

übergeht in die 1, 3, 8-Naphthylamindisulfonsäure, auch ε-Säure genannt (1). Diese hat nun wieder eine ganz andere Bedeutung wie die eben erwähnten isomeren Naphthylamindisulfonsäuren 1, 4, 8 und 2, 4, 8. Sie wird nicht verschmolzen, denn bei der Verschmelzung würde entstehen die 1, 8, 3-Aminonaphtholmonosulfonsäure (2), die aber keine Bedeutung hat. Das hängt mit ihren Eigenschaften zusammen: sie gibt keine brauchbaren Azofarbstoffe. Die 1, 3, 8-Naphthylamindisulfonsäure wird auch weder als Azokomponente benutzt, noch scheint sie als Diazokomponente Anwendung zu finden; sondern ihre Bedeutung liegt darin, daß sie übergeführt wird in die entsprechende α-Naphtholdisulfonsäure ε. Die Aminogruppe in 1-Stellung wird also durch die OH-Gruppe ersetzt, und man erhält die Säure (3), die verschiedene technisch wertvolle o-Azofarbstoffe liefert.

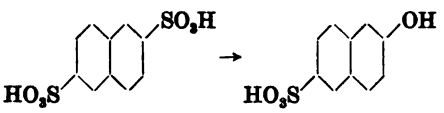
(1) 

(2) 

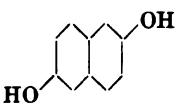
(3) 

ε-Säure

Wenden wir uns der 2, 6-Naphthalindisulfonsäure zu, so haben wir zunächst die Möglichkeit ihrer Verschmelzung zur entsprechenden Naphtholsulfonsäure 2, 6 in Betracht zu ziehen (4). Diese Verschmelzung hat aber technisch keine Bedeutung, weil man die 2, 6-Naphtholsulfonsäure auf billigere Weise erhalten kann, wie wir später noch sehen werden. Auch ist die Darstellung der Naphthalindisulfonsäure in reiner Form nicht einfach, was wohl verständlich ist, wenn man sich vergegenwärtigt, daß man es in der Technik in der Regel nicht mit ganz einheitlichen Naphthalin-Di- und Trisulfonsäuren zu tun hat, sondern daß infolge der schwierig einzuhaltenden Reaktionsbedingungen meist Säuren vorliegen mit geringer Beimischung von Isomeren, die vielfach allerdings im Verlauf der weiteren Operationen verschwinden können. Es hätte deshalb keinen Zweck, aus der 2, 6-Naphthalindisulfonsäure die sog. Schäffer-Säure darstellen zu wollen. Dagegen kann durch Verschmelzung mit starkem Alkali aus ihr das entsprechende 2, 6 Dioxynaphthalin (5) gewonnen werden, das für einzelne Zwecke tech-

(4) 

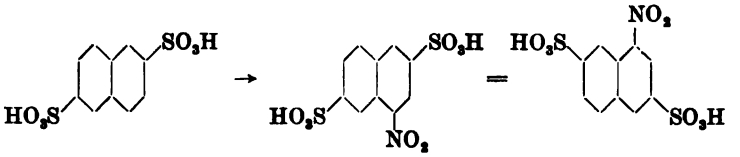
2, 6-Naphtholsulfonsäure Schäffer

(5) 

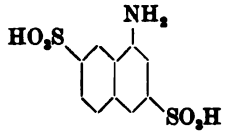
nische Verwendung findet, und das natürlich auch aus der auf anderem Wege zugänglichen 2, 6-Naphtholsulfonsäure durch Verschmelzen erhalten werden kann.

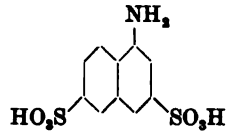
Von einiger Bedeutung ist allenfalls die Nitrierung der 2, 6-Naphthalindisulfonsäure. Man erhält hierbei eine 1, 3, 7-Nitronaphthalindisulfon-

säure (1), die sich durch Reduktion in die entsprechende Aminonaphthalindisulfonsäure (2) überführen läßt. Es ist dies die eine von den sog. Freundschen Säuren; die andere ihr entsprechende Isomere ist

(1) 

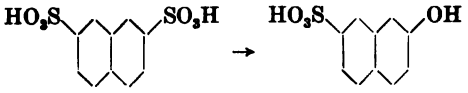
die 1, 3, 6-Säure (3), von der weiter unten noch die Rede sein wird. Diese Freundschen Säuren haben eine ganz andere Aufgabe als die

(2) 

(3) 

beiden vorhin erwähnten Cleveschen Säuren, als deren Abkömmlinge sie anzusehen sind. Sie bilden nicht wie die letzteren p-Amino-, sondern o-Aminoazofarbstoffe, die aber keinen besonderen Wert zu haben scheinen. Die Bedeutung der Freundschen Säuren liegt vielmehr darin, daß man sie als Diazokomponenten verwenden kann. Sie werden also diazotiert und mit α-Naphthylamin oder dessen Sulfonsäuren oder anderen geeigneten Azokomponenten zu p-Aminoazofarbstoffen gekuppelt, die als Zwischenprodukte insbesondere für schwarze Wollfarbstoffe dienen. Man erhält z. B. aus der 1, 3, 6-Säure und α-Naphthylamin einen sekundären Disazofarbstoff für Wolle (siehe S. 370). In derartigen sekundären Disazofarbstoffen dienen die Freundschen Säuren, wie man zu sagen pflegt, als Vorderkomponenten, die Cleveschen Säuren als Mittelkomponenten.

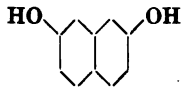
Wenden wir uns der letzten, der 2, 7-Naphthalindisulfonsäure, zu. Sie ist, wie schon erwähnt (siehe S. 101), die stabilste und daher am leichtesten zu gewinnen, weil man durch Erhitzen auf höhere Temperaturen Gemische, die 1, 5-, 1, 6- und 2, 6-Säure enthalten, in eine mehr oder minder einheitliche 2, 7-Säure überführen kann. Diese Naphthalindisulfonsäure geht durch Verschmelzung über in eine nicht unwichtige Naphtholsulfonsäure 2, 7 (4), die sich, im Gegensatz zu 2, 6-

(4) 

Naphtholsulfonsäure, durch Sulfonieren von β-Naphthol nicht darstellen läßt, und deren Natriumsalz als „Nuanciersalz" in den Handel kommt. Dieses Nuanciersalz wird benutzt zum Nuancieren des roten Farbstoffes, der aus diazotiertem p-Nitranilin und β-Naphthol erhalten wird, des sog. Pararot (siehe S. 382). Das Pararot ist ein billiger Ersatz für das Türkischrot. Um dem Pararot den gewünschten Blaustich

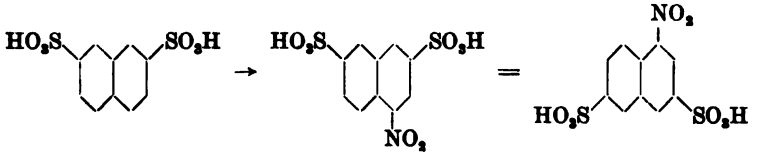
zu verleihen, mischt man dem β-Naphthol etwas von diesem Nuanciersalz bei und erhält daher neben dem β-Naphtholfarbstoff den entsprechenden Farbstoff der 2, 7-Naphtholsulfonsäure. Das Nuanciersalz darf allerdings nicht in zu großen Mengen angewendet werden, da sonst die Waschechtheit des auf der Faser erzeugten β-Naphtholfarbstoffes leidet, indem z. B. beim Seifen dieser Farbstoff anfängt zu „bluten". Die anderen isomeren Naphtholsulfonsäuren sind zwar fast alle billiger als die 2, 7-Naphtholsulfonsäure, aber sie sind zum Nuancieren des Pararots nicht brauchbar.

Verschmilzt man die 2,7-Naphthalinsulfonsäure von vornherein mit starkem Alkali bei höherer Temperatur, so erhält man das 2, 7-Dioxynaphthalin (1). Es hat keine hervorragende Bedeutung und steht dem

(1) 

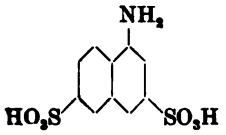
β-Naphthol in dieser Beziehung weit nach, wird aber einerseits z. B. zur Herstellung eines Nitrosofarbstoffes (siehe S. 350) benutzt und andererseits hier und da als Azokomponente oder zur Entwicklung von Oxazinfarbstoffen auf der Faser.

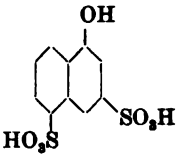
Wichtiger ist die 2, 7-Naphthalinsulfonsäure als Zwischenprodukt für die 1, 3, 6-Trisulfonsäure, die wir nachher noch betrachten werden, und schließlich kommt für sie die Nitrierung in Betracht. Man erhält eine Nitrodisulfonsäure 1, 3, 6 (2), die durch Reduktion übergeht in die

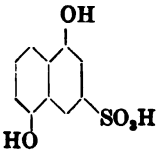
(2) 

entsprechende Aminonaphthalindisulfonsäure (3). Sie ist die andere der beiden Freundschen Säuren, die vorhin schon erwähnt wurden. Technisch erhält man in der Regel ein Gemisch der 1, 3, 6- und 1, 3, 7-Säure, wenn man nicht besonders auf reine 2, 7-Säure hingearbeitet hat. Über die Verwendung der 1, 3, 6-Säure siehe Näheres bei der 1, 3, 7-Säure (siehe S. 110).

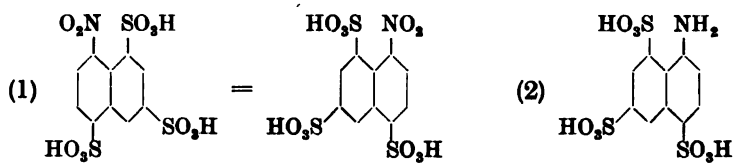
Von den isomeren Naphthalintrisulfonsäuren käme als erste in Betracht die 1, 3, 5- (= 1, 5, 7-) Naphthalintrisulfonsäure. Diese kann man verschmelzen zu einer Naphtholdisulfonsäure 1, 3, 5 (4) und bei gesteigerten Reaktionsbedingungen zu einer Dioxynaphthalinmonosulfonsäure 1, 5, 3 = 1, 5, 7 (5). Die beiden Säuren haben jedoch bisher keine

(3) 

(4) 

(5) 

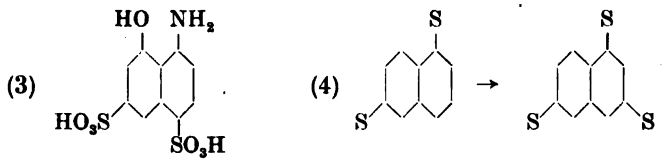
technische Verwendung gefunden. Die eigentliche Bedeutung dieser Naphthalintrisulfonsäure liegt vielmehr in ihrer Überführbarkeit in eine Nitronaphthalintrisulfonsäure, und zwar läßt sich auf Grund der oben mehrfach angeführten Gesetzmäßigkeiten voraussehen, in welchen Kern und welche Stellung die Nitrogruppe wandern wird. Sie wird in die 8-Stellung gedrängt, weil die beiden Sulfogruppen in der 1- und 3-Stellung den Eintritt in die eine der beiden noch unbesetzten α-Stellungen, die 4-Stellung, verwehren. Allerdings ist hierbei die Nitrogruppe gezwungen, in die p-Stellung zu der in 5 befindlichen Sulfogruppe zu treten, was im allgemeinen eine Erschwerung bedeutet. Immerhin erhält man ziemlich einheitlich die 1, 3, 5, 8 = 1, 4, 6, 8-Nitronaphthalintrisulfonsäure (1), welche durch Reduktion übergeht in die entsprechende Aminonaphthalintrisulfonsäure (2). Diese dient ihrerseits wiederum als



Zwischenprodukt zur Darstellung der 1, 8-Aminonaphthol-4, 6-Disulfonsäure (3) der K-Säure. Wir haben in der 1, 4, 6, 8-Naphthylamintrisulfonsäure drei verschiedene Sulfogruppen, die ja an sich alle drei der Einwirkung des schmelzenden Alkalis unterliegen können. Von den beiden α-ständigen Sulfogruppen in 4 und 8 ist die letztere, in Peristellung zur Aminogruppe, viel reaktionsfähiger wie die p-ständige. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der 1, 4, 8-Naphthylamindisulfonsäure, die bei der Verschmelzung gleichfalls eine Periaminonaphtholsulfonsäure liefert (vgl. S. 108).

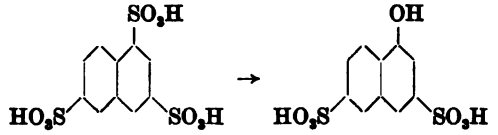
Die oben erwähnte K-Säure, nach der Firme Kalle & Co., Biebrich, genannt, welche die Säure seinerzeit dargestellt hat, dient in verschiedenen Fällen als Ersatz für die H-Säure, die 1, 8, 3, 6-Aminonaphtholdisulfonsäure, und hat ähnliche Eigenschaften wie diese isomere Säure, die nachher noch betrachtet werden soll.

Die 1, 3, 6-Naphthalintrisulfonsäure entsteht in der Regel dadurch, daß man die 2, 7-Disulfonsäure weiter sulfoniert (vgl. S. 102). Man kann die 1, 3, 6-Säure aber auch erhalten durch Sulfonierung der 1, 6-Säure (4). Die 1, 3, 6-Naphthalintrisulfonsäure ist eine außerordentlich wichtige Säure. Durch Alkalischmelze geht sie über in die 1, 3, 6-Naph-

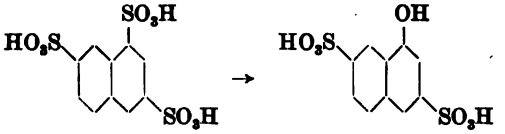


1, 8, 4, 6-Aminonaphtholdisulfonsäure, K-Säure.

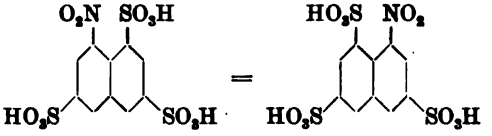
tholdisulfonsäure (1). Diese wird aber technisch in der Regel nicht in einheitlichem Zustande, sondern in Mischung mit der isomeren 1, 3, 7-Naphtholdisulfonsäure erhalten, die in analoger Weise aus der ent-

(1) 

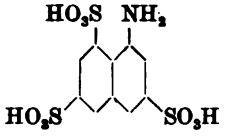
sprechenden 1, 3, 7-Naphthalintrisulfonsäure entsteht (2). Das Gemisch der beiden Säuren, welches aber vorwiegend die 1, 3, 6-Säure enthält, nennt man die Rudolph-Gürkesche Säure, oder Naphtholdisulfonsäure R. G. Diese Rudolph-Gürkesche Säure ist eine ziemlich wichtige Azokomponente. Bei der Kupplung mit Diazokomponenten

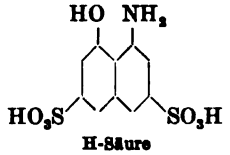
(2) 

erhält man Azofarbstoffe für Wolle, z. B. Ponceau und Bordeaux. Die Farbstoffe sind durch einen klaren Ton und leidliche Echtheit ausgezeichnet. Doch damit ist die Bedeutung der Naphthalintrisulfonsäure nicht erschöpft, sondern noch nach anderen Richtungen findet sie heute ausgedehnte Anwendung, und zwar in Form ihres Nitro- bzw. Aminoderivates. Durch Nitrieren entsteht nämlich die 1, 3, 6, 8-Nitronaphthalintrisulfonsäure (3), die durch Reduktion übergeht in die Amino-

(3) 

naphthalintrisulfonsäure 1, 3, 6, 8 (4). Diese wird nun in zweierlei Weise verarbeitet; einmal wird diese Aminonaphthalintrisulfonsäure verschmolzen zur entsprechenden Periaminonaphtholdisulfonsäure H, die sog. H-Säure (5), die, wie man sieht, sehr nahe verwandt ist mit der

(4) 

(5) 

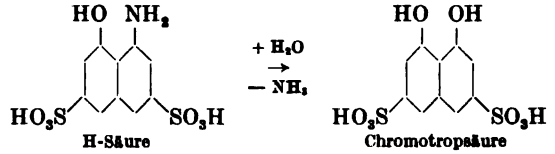
H-Säure

K-Säure. Die H-Säure ist eine außerordentlich wichtige Azokomponente, vereinzelt wird sie auch als Diazokomponente angewendet. Ihre Bedeutung liegt darin, daß sie, wie alle technisch wichtigen Periaminonaphtholsulfonsäuren, Disazofarbstoffe liefert, indem die Azogruppe sowohl in o-Stellung zur Aminogruppe als auch in o-Stellung zur Hydroxylgruppe tritt (siehe S. 363).

Diese primären Disazofarbstoffe der H-Säure, deren Darstellung in der mannigfaltigsten Weise erfolgen kann (siehe S. 363), haben hervorragende technische Bedeutung, einerseits für die Herstellung von Wollfarbstoffen, andererseits auch für die Herstellung von Baumwollfarbstoffen. Ähnlich der H-Säure verhält sich die K-Säure bei der Azofarbstoffbildung; die K-Säure ist aber vielleicht nicht ganz so leicht in reiner Form zu gewinnen, weil die Darstellung einer einheitlichen 1, 3, 5-Naphthalintrisulfonsäure im Vergleich zur isomeren 1, 3, 6-Säure technisch etwas größere Schwierigkeiten zu bieten scheint. Man kann annehmen, daß heute, nachdem die Patente erloschen sind, welche einst die H-Säure und die aus ihr darstellbaren Farbstoffe schützten, die H-Säure in vorwiegender Menge dargestellt wird, wie denn überhaupt patentrechtliche Verhältnisse in sehr weitgehendem Maße die Produktion auf dem Gebiete der Zwischenprodukte und Farbstoffe beeinflußt haben und noch beeinflussen. Dieser Einfluß hat dazu geführt, daß heute ein Teil der Naphthalin- oder Benzolderivate seine frühere Bedeutung verloren hat. Infolgedessen liegen die Verhältnisse heute etwas einfacher wie früher, als es noch eine große Menge von Naphthalinderivaten gab, die aus patentrechtlichen Gründen eine gewisse Bedeutung hatten. Nunmehr, nach dem Erlöschen einer großen Zahl jener grundlegenden Patente, stellt man fast nur noch diejenigen Produkte dar, die wirklich als solche eine bleibende Bedeutung behalten haben, während die Ersatzprodukte mehr in den Hintergrund treten. Man kann daher bei der Schilderung des derzeitigen Standes der Technik absehen von einer ganzen Reihe von Naphthalinderivaten, die nur vorübergehend gebraucht wurden, um als Ersatz für irgendein durch Patent geschütztes und daher der Allgemeinheit unzugängliches Produkt zu dienen und die heute wohl nur noch geschichtliches Interesse besitzen. In einzelnen Fällen ist aber die K-Säure z. B. überhaupt nicht durch H-Säure zu ersetzen.

Die H-Säure kann weiter übergeführt werden in eine sehr wichtige Säure, nämlich die entsprechende Dioxysäure, und zwar durch Erhitzung mit Alkali (1). Es entsteht die sog. Chromotropsäure, die aber

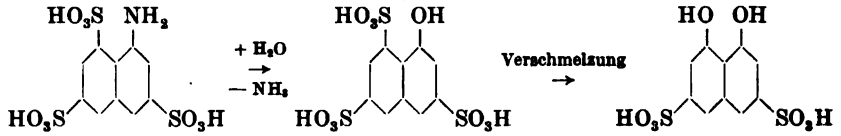
(1)



H-Säure Chromotropsäure

in der Regel nicht aus der H-Säure gewonnen wird, sondern man ersetzt schon in der Naphthylamintrisulfonsäure 1, 3, 6, 8 die NH_2-Gruppe durch OH und verschmilzt alsdann die so entstandene Naphtholtrisulfonsäure mittels Alkali zur 1, 8-Dioxynaphthalin-3, 6-Disulfonsäure (2).

(2)



Dies ist der normale Weg. Der Ersatz von NH_2 durch OH wird im vorliegenden Falle bewirkt dadurch, daß man diazotiert und umkocht, entsprechend der Reaktion:

$$R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot \underset{\underset{N}{\Vert}}{N} \cdot OH \rightarrow R \cdot OH + N_2$$

Diese Reaktion wird später noch ausführlicher betrachtet werden (siehe S. 206f.).

Die Chromotropsäure[1]) liefert Mono- und primäre Disazofarbstoffe; im vorliegenden Falle haben besonders die Monoazofarbstoffe eine große Bedeutung, die derjenigen der Disazofarbstoffe aus Chromotropsäure überlegen ist. Von der H-Säure hingegen sind es umgekehrt gerade die Disazofarbstoffe, die auch heute noch Bedeutung haben.

Man kann, wenn man Chromotropsäure mit einfachen Komponenten, z. B. mit Anilin (diaz.) in Sodalösung kuppelt, einen roten Wollfarbstoff erzeugen, und wenn man die rotgefärbte Wolle mit Bichromat oder mit Chromisalzen nachbehandelt, so geht dieses Rot über in Blauschwarz. Es entstehen hierbei lackartige Verbindungen, und man kann daher diese Azofarbstoffe der Chromotropsäure als Beizenfarbstoffe ansehen. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man die Wolle zunächst mit einem Metallsalz (meist Chrom) vorbeizt; man erhält alsdann nach dem Ausfärben mit einem geeigneten Monoazofarbstoff der Chromotropsäure, je nach der Beize, verschiedenfarbige Lacke. In der Regel geschieht die Herstellung des Farblackes in folgender Weise: Man färbt erst in saurem Bade den Farbstoff aus und behandelt ihn dann mit den geeigneten Mengen Bichromat und Schwefelsäure nach.

Übrigens haben diese Monoazofarbstoffe der Chromotropsäure noch in einer anderen Richtung große Bedeutung, nämlich als Egalisierfarbstoffe für Wolle. Unter einem Egalisierfarbstoff oder einem gut egalisierenden Farbstoff versteht man einen Farbstoff, der das Gewebe gleichmäßig färbt, auch dann, wenn das Gewebe vielleicht Verschiedenheiten an gewissen Stellen aufweist. Es gibt Farbstoffe, die durchaus nicht egal färben, die vielmehr fleckig färben, indem an einzelnen Stellen der Farbstoff sich stark anfärbt, an anderen weniger stark. Das rührt daher, daß die Wolle nicht von ganz gleichmäßiger Beschaffenheit ist; sie kann durch verschiedene Operationen, denen sie vorher, z. B. bei ihrer Reinigung (in der Wollwäsche), unterworfen wurde, an einer Stelle anders beschaffen sein wie an einer anderen. Das macht sich bei solchen Farbstoffen, die nicht gut egalisieren, sehr unliebsam bemerkbar durch Fleckenbildung infolge veränderter Aufnahmefähigkeit für die Farbstoffe. Die gut egalisierenden Farbstoffe aber zei-

[1]) Die Chromotropsäure hat ihren Namen von dem griechischen Wort Chroma = die Farbe und trepein = wenden, ändern, weil insbesondere die Monoazofarbstoffe dieser Chromotropsäure unter der Einwirkung von Metallsalzen, vor allem der Chromisalze und der Chromate, ihre Farbe ändern (siehe oben).

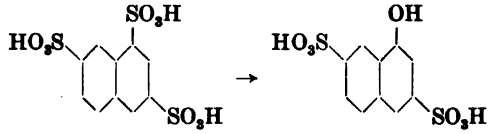
gen in solchen Fällen keine Fleckenbildung, und man darf diese Erscheinung vor allem wohl darauf zurückführen, daß unter den Bedingungen des Färbeprozesses ein labiles Gleichgewicht besteht, gemäß welchem sich der Farbstoff auf Flotte und Faser verteilt. Man kann wohl in Zusammenhang damit als Regel aufstellen, daß beim Färben mit gut egalisierenden Farbstoffen das Färbebad nicht vollkommen erschöpft wird.

Farbstoffe, welche nicht egalisieren, haben in viel geringerem Grade die Fähigkeit, während des Färbens vom Gewebe wieder herunterzugehen, um nach anderen Stellen zu wandern, an denen weniger Farbstoff vorhanden ist. Ein gut egalisierender Farbstoff wird sich im Laufe des Färbeprozesses gleichmäßig auf das Gewebe verteilen und gegebenenfalls von den stärker gefärbten Stellen abwandern an solche, die schwächer gefärbt sind. Bei den nicht oder nur schlecht egalisierenden Farbstoffen ist das Gleichgewicht viel weniger labil. Egalisierfarbstoffe hingegen kann man während des Färbens, wenn man z. B. den Ton verstärken oder eine nachträgliche Änderung des Farbentons herbeizuführen wünscht (nuancieren), selbst einer stark sauren Flotte hinzufügen, ohne fürchten zu müssen, daß einzelne Stellen des Gewebes, welche zuerst mit dem Farbstoff in Berührung kommen, stärker angefärbt werden, und andere, die mit dem Farbstoff erst später in Berührung kommen, dafür um so magerer ausfallen. Daher sind solche Egalisierfarbstoffe außerordentlich geschätzt.

Wenden wir uns nunmehr der Betrachtung der 1, 3, 7-Naphthalintrisulfonsäure zu.

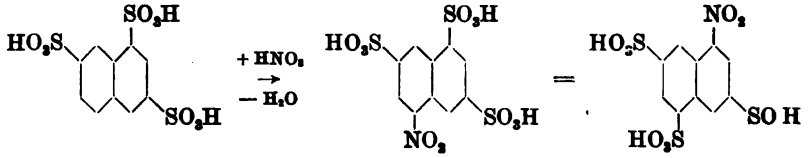
Zunächst geht diese Säure durch Verschmelzung, analog den anderen Trisulfonsäuren, über in eine Naphtholdisulfonsäure, und zwar in die 1, 3, 7-Säure (1), die in Mischung mit der isomeren 1, 3, 6-Naphthol-

(1)



disulfonsäure, wie bereits erwähnt, die Rudolph-Gürkesche Säure bildet. Andererseits liefert diese Naphthalintrisulfonsäure durch Nitrierung eine Nitroverbindung, die 1, 3, 5, 7-Nitronaphthalintrisulfonsäure (2). Durch Reduktion kann diese in eine Aminonaphthalintrisul-

(2)

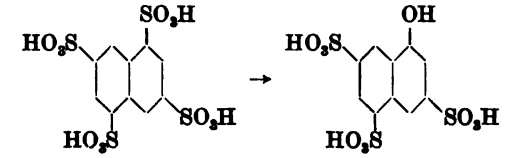


fonsäure übergeführt werden, die jedoch technisch keine Bedeutung zu haben scheint, so daß die 1, 3, 7-Naphthalintrisulfonsäure zurzeit nur als Beimischung zur 1, 3, 6-Säure und, nach ihrer Verschmelzung,

als Bestandteil der Rudolph-Gürkeschen Säure technisch in Betracht kommt. In reiner, isolierter Form dürfte weder die 1, 3, 7-Naphtholdisulfonsäure, noch die isomere 1, 3, 6-Naphtholdisulfonsäure für die Zwecke der Farbstoffdarstellung Verwendung finden.

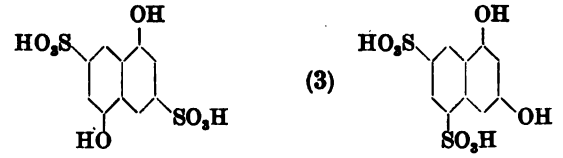
Was die 1,3,5,7-Naphthalintetrasulfonsäure anlangt, so gibt sie beim Verschmelzen unter gemäßigten Bedingungen zunächst eine 1, 3, 5, 7-Naphtholtrisulfonsäure (1), beim weiteren Verschmelzen scheinen zwei

(1)



isomere Dioxynaphthalindisulfonsäuren zu entstehen, und zwar vorwiegend wohl eine 1, 5, 3, 7-Säure (2), die Rotsäure genannt wurde; daneben aber scheint sich die Tetrasulfonsäure zu einer 1, 3-Dioxynaphthalin-5, 7-Disulfonsäure zu verschmelzen, die wegen des erheblich

(2) (3)



gelbstichigeren Tones der mit ihr erzeugten Azofarbstoffe Gelbsäure genannt wurde.

Die 1, 3-Dioxynaphthalindisulfonsäure (3) ist, wie man sieht, ein Abkömmling des 1,3-Dioxynaphthalins oder Naphthoresorzins.

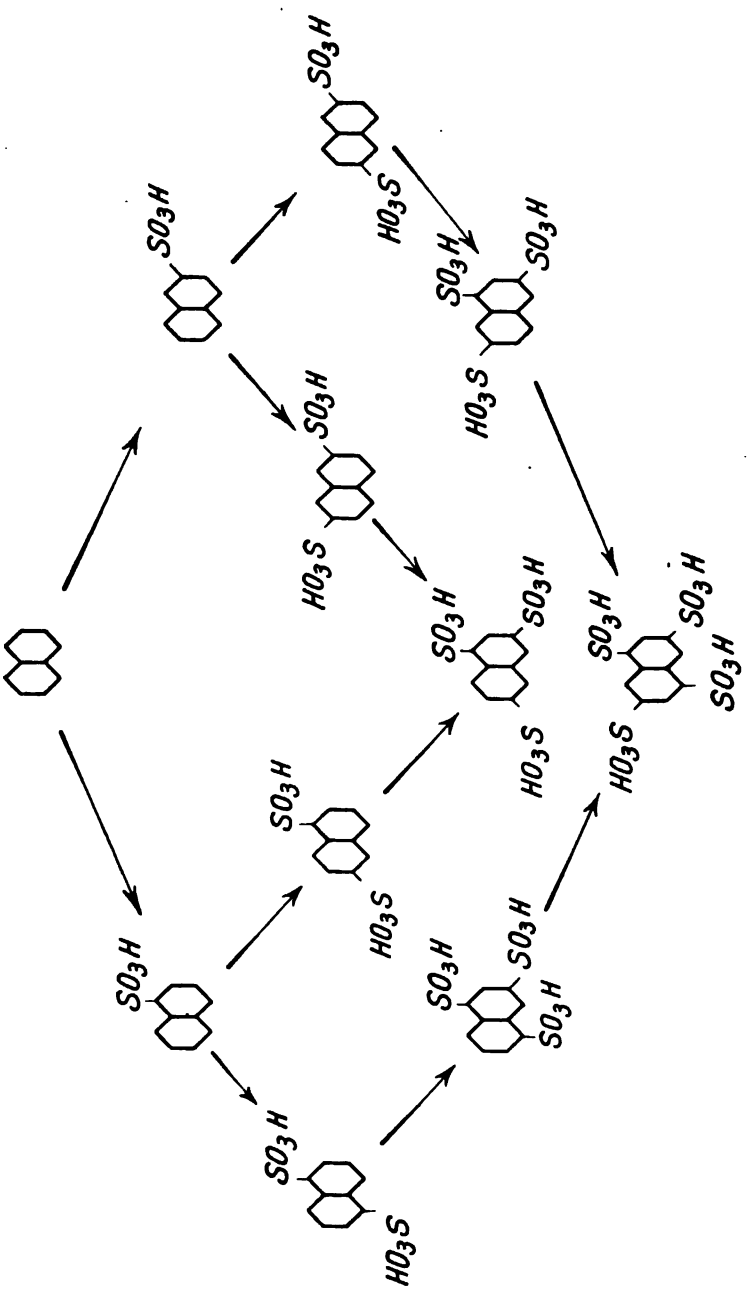
Siehe die Übersicht, Schema I, auf S. 118.

c) Sulfonierung der Amine und Phenole der Benzol- und Naphthalinreihe.

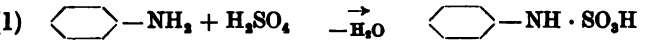
Bei der Sulfonierung des Anilins entsteht hauptsächlich die p-Aminosulfonsäure, d. h. die Sulfogruppe tritt in p-Stellung; daneben aber besteht eine gewisse Neigung der Sulfogruppe, auch in m-Stellung zu treten, weil beim Anilinsulfat, wenn es in Schwefelsäure gelöst ist, nicht mehr der reine Charakter des Amins zum Vorschein kommt; sondern dadurch, daß sich ein saures schwefelsaures Salz bildet, verliert die Aminogruppe erheblich von ihrem basischen Charakter; infolgedessen tritt die Sulfogruppe, zumal bei Anilinderivaten, teilweise auch in die m-Stellung. Es liegen die Verhältnisse hier ähnlich wie bei der Chlorierung (siehe S. 73) und bei der Nitrierung. Auch in dem letztgenannten Falle wird durch den Umstand, daß die Aminogruppe, infolge des Übergangs des Anilins in Anilinbisulfat, ihren basischen Charakter verliert, die Nitrogruppe zum Teil nach der m-Stellung gedrängt.

Bei der Darstellung der Anilin-p-Sulfonsäure, der sog. Sulfanilsäure, wird nun in der Technik ein ganz eigenartig modifiziertes Verfahren der Sulfonierung angewendet, welches darin besteht, daß man

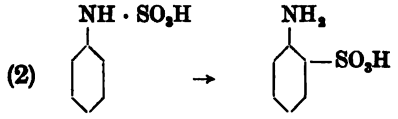
I. Schema der wichtigsten durch Sulfonierung des Naphthalins entstehenden Naphthalinsulfonsäuren.



das saure Sulfat des Anilins, $C_6H_5 \cdot NH_2—H_2SO_4$, dem sog. Backprozeß unterwirft, dem wir auch später noch begegnen werden. Bei der Darstellung der Sulfanilsäure, auf dem üblichen Wege der Sulfonierung oder mittels des Backprozesses, entsteht vermutlich als Zwischenprodukt eine Phenylsulfaminsäure (1). Allerdings ist,

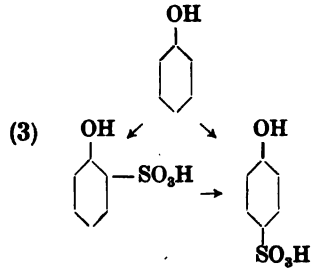
(1) 

wenn man eine solche Möglichkeit in Erwägung zieht, zu bedenken, daß die Phenylsulfaminsäure[1]) unter gewissen Bedingungen leicht auch übergeht in die Anilin-o-Sulfonsäure (2).

(2) 

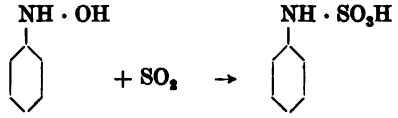
Aber da es bei diesen Umlagerungen sehr auf die Bedingungen ankommt, unter denen sie stattfinden, so ist trotzdem nicht ausgeschlossen, daß sich aus dem Anilinbisulfat tatsächlich zunächst die Sulfaminsäure bildet und daß diese dann in die Sulfanilsäure übergeht. Die beinahe ausschließliche Bedeutung der Sulfanilsäure liegt in ihrer Verwendung als Diazokomponente und als Zwischenprodukt für andere Benzolderivate.

Phenol sulfoniert sich sowohl zur o- wie zur p-Sulfonsäure (3), und

(3) 

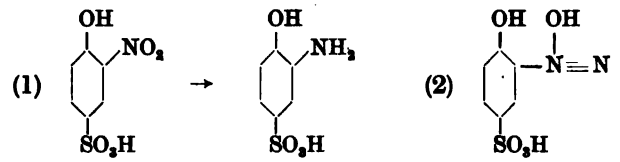
zwar hängt das Verhältnis, in dem beide Säuren nebeneinander entstehen, von den Reaktionsbedingungen ab. Insbesondere ist die o-Sulfonsäure sehr leicht überführbar (siehe S. 96) in die p-Sulfonsäure. Man kann daher die p-Sulfonsäure entweder durch direkte Sulfonierung erzeugen, man kann sie aber auch auf dem Umwege über die o-Sulfonsäure darstellen. Die Phenol-p-Sulfonsäure wird wohl fast nie als Azokomponente benutzt. In der Regel dient sie als Zwischen-

[1]) Diese Phenylsulfaminsäure ist von Bamberger erhalten worden durch die Einwirkung von Schwefliger Säure auf Phenylhydroxylamin:

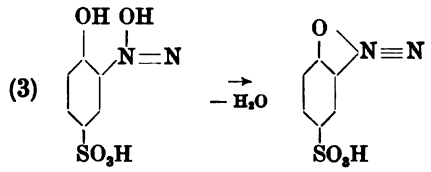


produkt zur Darstellung von Nitrophenolen, Chlorphenolsulfonsäuren, Nitrochlorphenolsulfonsäuren usw.

Die aus den o-Nitrophenolsulfonsäuren erhaltenen o-Aminophenolsulfonsäuren, z. B. (1), finden als Diazokomponenten Anwendung, d. h. sie werden diazotiert und dann mit geeigneten Azokomponenten gekuppelt. Es sei hier auf eine besondere Eigenschaft derartiger Diazoniumverbindungen hingewiesen, die sich vom o-Aminophenol ableiten. Diese o-Monooxydiazoniumverbindungen sowohl der Benzol- wie der Naphthalinreihe, also z. B. (2), spielen eine außerordentlich wichtige



Rolle als Diazokomponenten bei der Darstellung nachchromierbarer Azofarbstoffe, d. h. zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche erst gefärbt und alsdann „nachchromiert" werden und infolge der dadurch bewirkten Metallackbildung durch große Echtheit ausgezeichnet sind (vgl. S. 384). Diese Fähigkeit, als Beizenfarbstoffe zu dienen, verdanken sie der zur Azogruppe o-ständigen Hydroxylgruppe. Die o-Oxydiazoniumverbindungen sind durch eine besondere ganz ungewöhnliche Beständigkeit ausgezeichnet. Man kann derartige Diazoverbindungen[1]) lange Zeit aufbewahren, teilweise sogar erwärmen, ohne daß eine Zersetzung eintritt. Diese Beständigkeit ist ohne Zweifel auf eine Neigung der o-Oxydiazoniumverbindungen zur Anhydrisierung und den bei der Bildung der Diazoanhydride, z. B. (3), sich vollziehenden



Ringschluß zurückzuführen. Auf der anderen Seite ist allerdings zu beobachten, daß diese Diazoniumverbindungen viel schwerer kuppeln als die gewöhnlichen Diazoniumverbindungen. Sie kuppeln mit manchen etwas träger reagierenden Azokomponenten überhaupt nicht; mit anderen nur unter ganz bestimmten Bedingungen; mit α- oder β-Naphthol z. B. kuppeln sie nur in Gegenwart von starkem Alkali, geben aber dann in der Regel sehr wertvolle Farbstoffe (siehe S. 385). Man hat diese eigenartigen Diazoniumverbindungen früher offenbar

[1]) Die ältere, nach unseren jetzigen Konstitutionsauffassungen nicht mehr ganz korrekte Bezeichnung „Diazoverbindung" wird der Kürze halber vielfach noch neben der richtigen und besseren Bezeichnung „Diazoniumverbindung" benutzt.

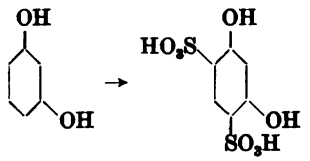
übersehen, eben weil sie so träge kuppeln. Man glaubte infolgedessen, ihnen die Kupplungsfähigkeit überhaupt absprechen zu müssen.

Von weiteren Hydroxylderivaten der Benzolreihe seien hier die Kresole genannt, welche, wie bereits früher (siehe S. 42) erwähnt, ein unterschiedliches Verhalten bei der Sulfonierung aufweisen, derart, daß sich sogar eine Trennung der isomeren Kresole auf diesem unterschiedlichen Verhalten gründen läßt.

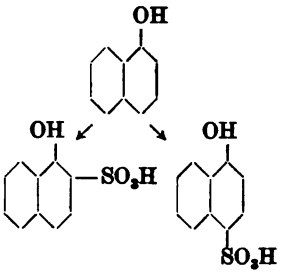
Resorzin, das m-Dioxybenzol, ist außerordentlich leicht sulfonierbar, und zwar entsteht, falls man nicht besondere Vorsicht anwendet, als unmittelbares Hauptprodukt der Reaktion eine Disulfonsäure (1).

α-Naphthol läßt sich, ebenso wie Phenol, ziemlich leicht sulfonieren. Die Reaktion geht mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte vor sich. Hierbei entstehen zunächst die α-Naphtholmonosulfonsäuren 1, 2 und 1, 4 (2), die aber eine sehr unterschiedliche Bedeutung für

(1)

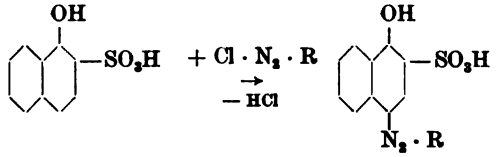


(2)



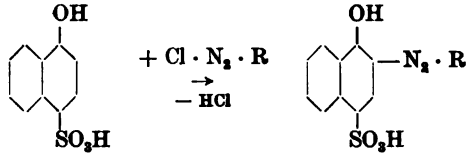
die Farbstofftechnik besitzen, insofern nämlich, als die 1, 2-Naphtholsulfonsäure p-Oxyazofarbstoffe liefert; sie kuppelt also in 4-Stellung (3),

(3)



während die 1, 4-Naphtholsulfonsäure o-Oxyazofarbstoffe liefert (4), indem sie in der 2-Stellung kuppelt. In der Regel sind die p-Oxyazo-

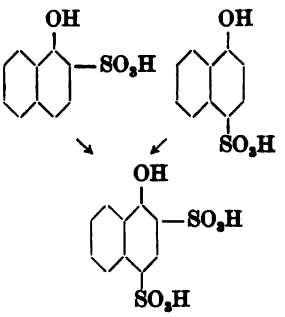
(4)



farbstoffe wertlos; brauchbar sind meist nur die o-Oxyazofarbstoffe. Da nun bei der Sulfonierung des α-Naphthols jene zwei isomeren Monosulfonsäuren nebeneinander entstehen, die sich auf einfachem Wege nicht trennen lassen, und da ferner auch die 1, 2-Naphtholsulfonsäure nicht umgelagert werden kann in die 1, 4-Naphtholsulfonsäure, etwa analog wie wir dies bei der 1, 2-Phenolsulfonsäure gesehen haben, so

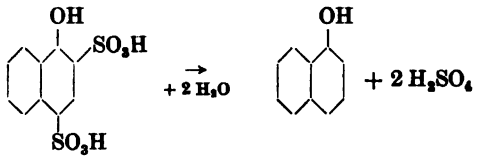
ist dieser Weg zur Darstellung der 1, 4-Naphtholsulfonsäure technisch nicht gangbar, und daher wird diese Säure auf einem ganz anderen Wege dargestellt, den wir später noch betrachten werden (siehe S. 190 ff.). Läßt man die Sulfonierung stärker wirken, so gehen beide Säuren, die 1, 2- und die 1, 4-Naphtholsulfonsäure, in eine einheitliche 1, 2, 4-Naphtholdisulfonsäure über (1). Diese 1, 2, 4-Naphtholdisulfonsäure kuppelt nicht mehr mit Diazoniumverbindungen, weil die für die Kupplung in Betracht kommenden Stellungen 2 und 4 (siehe S. 354) durch Sulfogruppen besetzt sind, und weil zudem diese Sulfogruppen so fest im

(1)



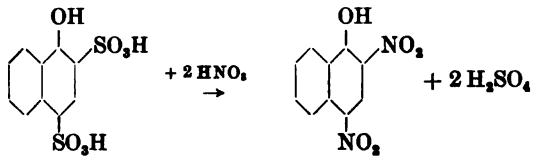
Kern haften, daß sie durch die Diazogruppe nicht verdrängt werden. Auf der anderen Seite sind diese beiden Sulfogruppen jedoch nicht so fest gebunden, daß sie nicht durch Hydrolyse, d. h. durch Erhitzen mit mäßig verdünnten Säuren, wieder leicht entfernt werden könnten (siehe auch S. 149 f.). Selbst Wasser bei Siedehit zeist imstande, eine derartige Spaltung, wenn auch unvollkommen, zu bewirken unter Regeneration von α-Naphthol (2). Ebenso werden die beiden Sulfo-

(2)



gruppen unter der Einwirkung der Salpetersäure leicht wieder entfernt; hierbei werden die o- und die p-Stellung durch Nitrogruppen besetzt, derart, daß 1, 2, 4-Dinitronaphthol entsteht (3), ein Farb-

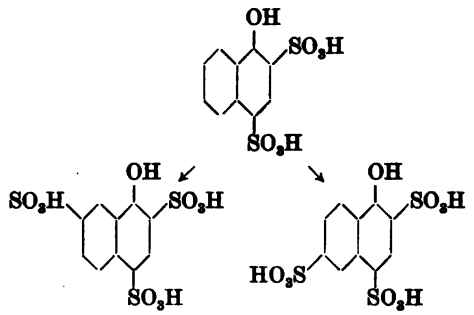
(3)



stoff, der als Martiusgelb in beschränktem Maße Anwendung findet (siehe S. 348).

Sulfoniert man die α-Naphtholdisulfonsäure weiter, so tritt eine dritte Sulfogruppe in den Naphthalinkern ein. Es bildet sich eine Naphtholtrisulfonsäure, und zwar kommt es auf die Bedingungen an, ob man ziemlich einheitlich die 1, 2, 4, 7-Naphtholtrisulfonsäure erhält, oder ob daneben auch die isomere 1, 2, 4, 6-Naphtholtrisulfonsäure entsteht (1). Wenn man bei niedriger Temperatur sulfoniert, scheint in größeren Mengen auch die letztgenannte Isomere zu entstehen. Die Trisulfonsäuren kuppeln mit Diazoverbindungen ebensowenig wie die vorher genannte 1, 2, 4-Naphtholdisulfonsäure. Führt man eine derartige Trisulfonierung aus, so wird man trotzdem finden, daß das Reaktions-

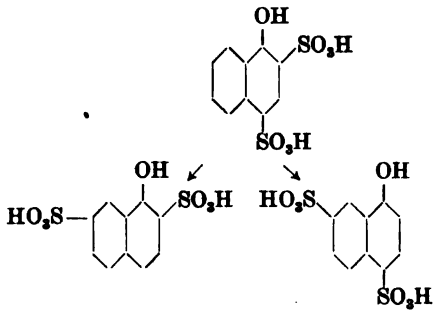
(1)



produkt immer noch kupplungsfähige Bestandteile enthält. Unter gewissen Bedingungen, unter denen man technisch sulfoniert, wobei man natürlich mit möglichst wenig (rauchender) Schwefelsäure auszukommen sucht, gelingt es zwar, das Naphthalinmolekül, das ursprünglich in Form des Naphthols vorhanden war, so zu sulfonieren, daß es entweder in 6- oder in 7-Stellung eine Sulfogruppe enthält. Aber da die Schwefelsäure beim Sulfonieren eine Verdünnung erfährt (siehe S. 93), so wird durch das gebildete Wasser ein Hydrolyse ermöglicht, welche zur Folge hat, daß eine der weniger fest haftenden Sulfogruppen in der 2- oder 4-Stellung, nicht aber in der 6- oder 7-Stellung (welche wesentlich fester im Kern haften) nachträglich wieder aus dem Molekül entfernt wird. Das hat nun für den Zweck, der wohl fast ausschließlich bei der Darstellung der Naphtholtrisulfonsäure in Betracht kommt (Darstellung von Naphtholgelb S, siehe S. 348) nichts zu besagen. Man darf sich jedoch nicht vorstellen, daß in dem Sulfonierungsgemisch, selbst wenn nachher sich zeigt, daß das α-Naphthol ausreichend, d. h. in 6- und 7-Stellung vollkommen sulfoniert ist, sich nur Trisulfonsäuren befinden; diese Trisulfonsäuren bilden sich eben selbst unter normalen Sulfonierungsbedingungen nicht ganz einheitlich, insofern als nachträglich eine teilweise Hydrolyse eintritt, die zur Entstehung von isomeren Disulfonsäuren führt. Man könnte sogar statt anzunehmen, daß der Prozeß durch die Phasen Disulfonsäure → Trisulfonsäure → Disulfonsäure bedingt sei, in Anlehnung an die auf S. 101 geschilderten Verhältnisse, von einer teilweisen unmittelbaren Umlagerung, z. B.

der 1, 2, 4-Naphtholdisulfonsäure in die 1, 2, 7- und die 1, 4, 7- (oder 1, 2, 6- und 1, 4, 6-Naphtholdisulfonsäure reden (1). Erst infolge dieser Umlagerung treten dann also im Reaktionsprodukt wieder kupplungsfähige Substanzen, z. B. 1, 2, 7- oder 1, 4, 7-Naphtholdisulfonsäure auf. Wenn man das Reaktionsprodukt mäßig verdünnt und dann erhitzt, so treten die beiden Sulfogruppen in 2 und 4 vollkommen aus, und man erhält entweder eine ziemlich einheitliche 1, 7-Naphtholsulfon-

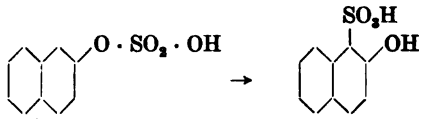
(1)



säure oder ein Gemisch der 1, 6- und 1, 7-Naphtholsulfonsäure, je nach den Bedingungen, unter denen bei der Sulfonierung gearbeitet wurde.

Da die Naphtholtrisulfonsäuren 1, 2, 4, 6 und 1, 2, 4, 7 mit Diazoverbindungen nicht kuppeln, so kommen sie für die Azofarbstoffdarstellung nicht in Betracht. Sie bilden dagegen ein sehr wichtiges Ausgangsmaterial für die Darstellung eines wertvollen Farbstoffes, des oben schon erwähnten Naphtholgelbs S (wohl zu unterscheiden vom Martiusgelb, das auch kurzweg Naphtholgelb genannt wird). Das S deutet an, daß in dem Naphtholgelb noch eine Sulfogruppe enthalten ist, und zwar befindet sich diese, wie aus obigem hervorgeht, hauptsächlich in 7-, unter Umständen teilweise auch in 6-Stellung. Das Naphtholgelb S entsteht aus der Naphtholtrisulfonsäure, indem die Sulfogruppen in der 2- und 4-Stellung durch Nitrogruppen ersetzt werden. Verdrängt werden also nur die beiden Sulfogruppen, die in o- und p-Stellung zur Hydroxylgruppe stehen und die infolgedessen besonders labil sind.

(2)

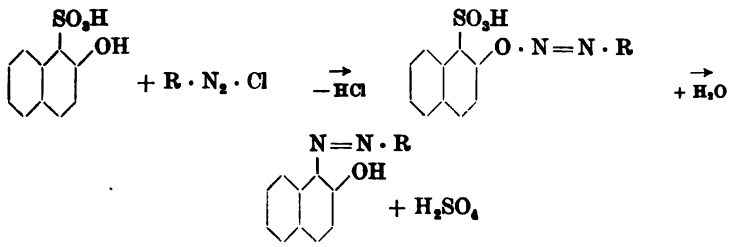


Das β-Naphthol liefert außerordentlich wichtige Naphtholsulfonsäuren. Hier zeigt sich die ganze Mannigfaltigkeit des Naphthalins gegenüber dem Benzol. Es entsteht unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf β-Naphthol wahrscheinlich zunächst ein Schwefelsäureester, der aber sehr rasch sich umlagert in eine wirkliche Kernsulfonsäure, und zwar in die 2, 1-Naphtholsulfonsäure (2). Aber

auch diese 2, 1-Naphtholsulfonsäure lagert sich sehr leicht um in die 2, 8-Naphtholsulfonsäure (Croceinsäure oder Bayersche Säure genannt). Das alles hat zur Voraussetzung, daß bei niedrigen Temperaturen (nicht $> 15^0$) gearbeitet wird. Wenn man die Temperatur höher steigen läßt, so ist auch die 2, 8-Säure nicht beständig, sondern geht über in die 2, 6-Naphtholsulfonsäure (Schäffer-Säure). Die Schäffer-Säure stellt also die beständigste β-Naphtholmonosulfonsäure dar, die unmittelbar durch Sulfonierung des β-Naphthols erhalten werden kann. Es ist ziemlich schwer, die 2, 1-Naphtholsulfonsäure technisch auf diesem Wege darzustellen, und wenn man sie in möglichst einheitlicher Form darstellen will, unvermischt mit 2, 8- und 2, 6-Naphtholsulfonsäure, so empfiehlt es sich, nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Chlorsulfonsäure zu arbeiten. Vielleicht entsteht auch hierbei zunächst der oben erwähnte Schwefelsäureester, der durch Umlagern alsbald übergeht in die 2, 1-Naphtholsulfonsäure selbst. Man kann auf diese Weise, wenn man auf β-Naphthol, welches gelöst ist z. B. in Schwefelkohlenstoff, Chlorsulfonsäure einwirken läßt, ziemlich glatt die 2, 1-Naphtholsulfonsäure gewinnen. Diese Sulfonsäure hat lange Zeit hindurch keine technische Verwendung gefunden, man hat sie als solche überhaupt kaum recht gekannt und hat sie vielfach auch verwechselt mit dem Schwefelsäureester des β-Naphthols, der sog. β-Naphthylschwefelsäure. Als Azokomponente war sie ohne Bedeutung, weil sie bei der Kupplung, wenn überhaupt, mit Diazoniumverbindungen unter Eliminierung der Sulfogruppe dieselben Farbstoffe ergibt wie β-Naphthol. Man vergleiche hiermit das abweichende Verhalten der isomeren 1, 2-Säure und der 1, 2, 4-Disulfonsäure, welch letztere (vgl. S. 122) überhaupt nicht kuppelt.

Man kann allerdings eine interessante sonst nur ganz ausnahmsweise faßbare Zwischenstufe bei dieser Kupplungsreaktion der 2, 1-Säure gewinnen, indem unter gewissen Bedingungen eine Diazooxyverbindung entsteht. Hierbei tritt der Azorest nicht in den Kern, sondern in die Hydroxylgruppe, und erst dieser Zwischenkörper, entsprechend dem Typus $R \cdot O \cdot N = N \cdot R'$, der also den Diazoaminoverbindungen vom Typus $R \cdot NH \cdot N = N \cdot R'$ (siehe S. 353) nahe steht, liefert dann, indem die Sulfogruppe unter dem Einfluß der abgeänderten Reaktionsbedingungen eliminiert wird und der Azorest durch Wanderung in den Kern gelangt, den gewöhnlichen normalen β-Naphtholfarbstoff (1).

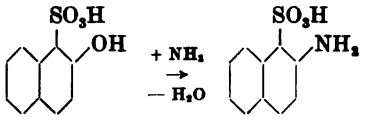
(1)

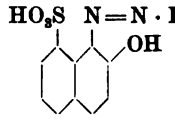


Dieses Verhalten ist insofern interessant, weil die Diazooxyverbindungen bisher nur sehr schwer zugänglich waren, im Gegensatz zu den Diazoaminoverbindungen, die aus den einfachen Aminen der Benzolreihe (Anilin, o- und p-Toluidin) sehr leicht zu erhalten sind (siehe S. 353).

In neuerer Zeit hat die 2, 1-Naphtholsulfonsäure eine gewisse Bedeutung erlangt auf Grund der Tatsache, daß sie sich durch Amidierung (1) in eine sehr wertvolle Aminosulfonsäure, die 2, 1-Naphthylaminsulfonsäure, überführen läßt, die diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt einen wichtigen Lackfarbstoff, das Litholrot, liefert. Die Amidierung erfolgt nach einem besonderen Verfahren (Sulfitverfahren), von dem später noch die Rede sein wird (siehe S. 191 ff.). Die Sulfogruppe in 1 ist nämlich so labil, daß sie beim gewöhnlichen Prozeß der Amidierung, welcher höhere Temperaturen voraussetzt, zum großen Teil abgespalten wird, so daß man statt der Aminosulfonsäure beträchtliche Mengen β-Naphthylamin erhält. Nach dem Sulfitverfahren hingegen entsteht die 2, 1-Naphthylaminsulfonsäure ziemlich glatt.

Die 2,8-Säure (Croceinsäure) ist gleichfalls eine von den wichtigeren Säuren. Bei der Kombination mit Diazoverbindungen kuppelt sie in der 1-Stellung und liefert also Azofarbstoffe von der allgemeinen Formel (2).

(1) 

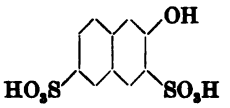
(2) 

Es macht sich aber bei der Kupplung dieser 2, 8-Sulfonsäure mit Diazoverbindungen ein gewisser Widerstand bemerkbar, der von der periständigen Sulfogruppe in der 8-Stellung herrührt, und man kann, wenn man die 2, 6- und 2, 8-Sulfonsäure miteinander vergleicht, sehr leicht erkennen, welche Säure leicht und welche schwer kuppelt. Man erkennt die Gegenwart der 2, 6-Naphtholsulfonsäure z. B. in der Sulfonierungsmasse daran, daß sie mit der Diazoverbindung zuerst kuppelt, und zwar unter Erzeugung eines rotstichigen Farbstoffs, und erst wenn die 2, 6-Naphtholsulfonsäure durch Kupplung aus dem Gemisch entfernt ist, tritt die Kupplung der 2, 8-Sulfonsäure ein, wobei ein gelbstichiger und gleichzeitig löslicherer Farbstoff entsteht. Man kann auf diese Weise die 2, 6-Naphtholsulfonsäure mittels einer Diazoverbindung entfernen und dieses Verfahren läßt sich anwenden für den Fall, daß bei Sulfonierung des β-Naphthols eine nicht ganz einheitliche 2, 8-Naphtholsulfonsäure entstanden ist. Die 2, 6-Naphtholsulfonsäure entsteht vorwiegend bei höherer Temperatur, die isomere 2, 8-Säure bei niederer Temperatur. Sie geht aber bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur in 2, 6-Naphtholsulfonsäure über. Die 2, 6-Naphtholsulfonsäure (Schäffer) ist also die leichtest zugängliche, und sie hat infolgedessen auch eine große Bedeutung als Azokomponente. Läßt man die Einwirkung der Schwefelsäure auf β-Naphthol weitergehen, so entstehen aus den beiden Monosulfonsäuren ziemlich leicht zwei isomere Disulfon-

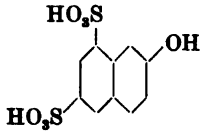
säuren nebeneinander, die 2, 3, 6- und die 2, 6, 8-Säure, von denen die eine als R- und die andere als G-Säure bezeichnet wird (R von rot und G von gelb) (1); hierbei sulfoniert sich die 2, 6-Säure in der 3-Stellung und die 2, 8-Säure in der 6-Stellung. Die beiden Säuren unterscheiden sich, wie schon der Zusatz R und G erkennen läßt, dadurch, daß das G-Salz mit einfachen Diazokomponenten Farbstoffe liefert, die mehr einen gelben Stich haben, während R-Salz unter den gleichen Bedingungen analoge Farbstoffe liefert, die meist erheblich rotstichiger sind. Was die Kupplungsfähigkeit der beiden isomeren Säuren anlangt, so machen sich analoge Unterschiede bemerkbar wie sie bei der 2, 6- und 2, 8-Säure geschildert wurden, und zwar in noch erhöhtem Maße. Die 2, 6, 8-Säure kuppelt ziemlich schwer mit Diazoverbindungen, indem sich der reaktionshemmende Einfluß der Sulfogruppe in 8-Stellung, also in Peristellung zu 1, in verstärktem Maße bemerkbar macht, während R-Salz sehr leicht kuppelt. Man kann auch hier, analog wie vorher bei Crocein- und Schäffer-Säure, aus Mischungen von G-Salz und R-Salz das R-Salz durch Vorfällung mittels einer Diazoverbindung entfernen, so daß eine ziemlich einheitliche 2, 6, 8-Naphtholdisulfonsäure zurückbleibt.

Hierzu sei noch bemerkt, daß die R-Säure das leicht zu erhaltende stabile Endprodukt der Disulfonierung des β-Naphthols ist, während das G-Salz ein labiles Zwischenprodukt darstellt, das durch verlängerte Einwirkung der Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur in R-Säure übergeht. Es ist also leichter, einheitliche R-Säure zu gewinnen, wie einheitliche G-Säure, und wenn man auf eine ganz reine G-Säure Wert legt, wird man gezwungen sein, durch Vorfällung die R-Säure zu entfernen.

(1)

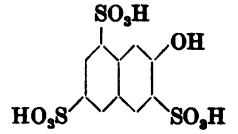


2, 3, 6-Säure = R-Säure



2, 6, 8-Säure = G-Säure

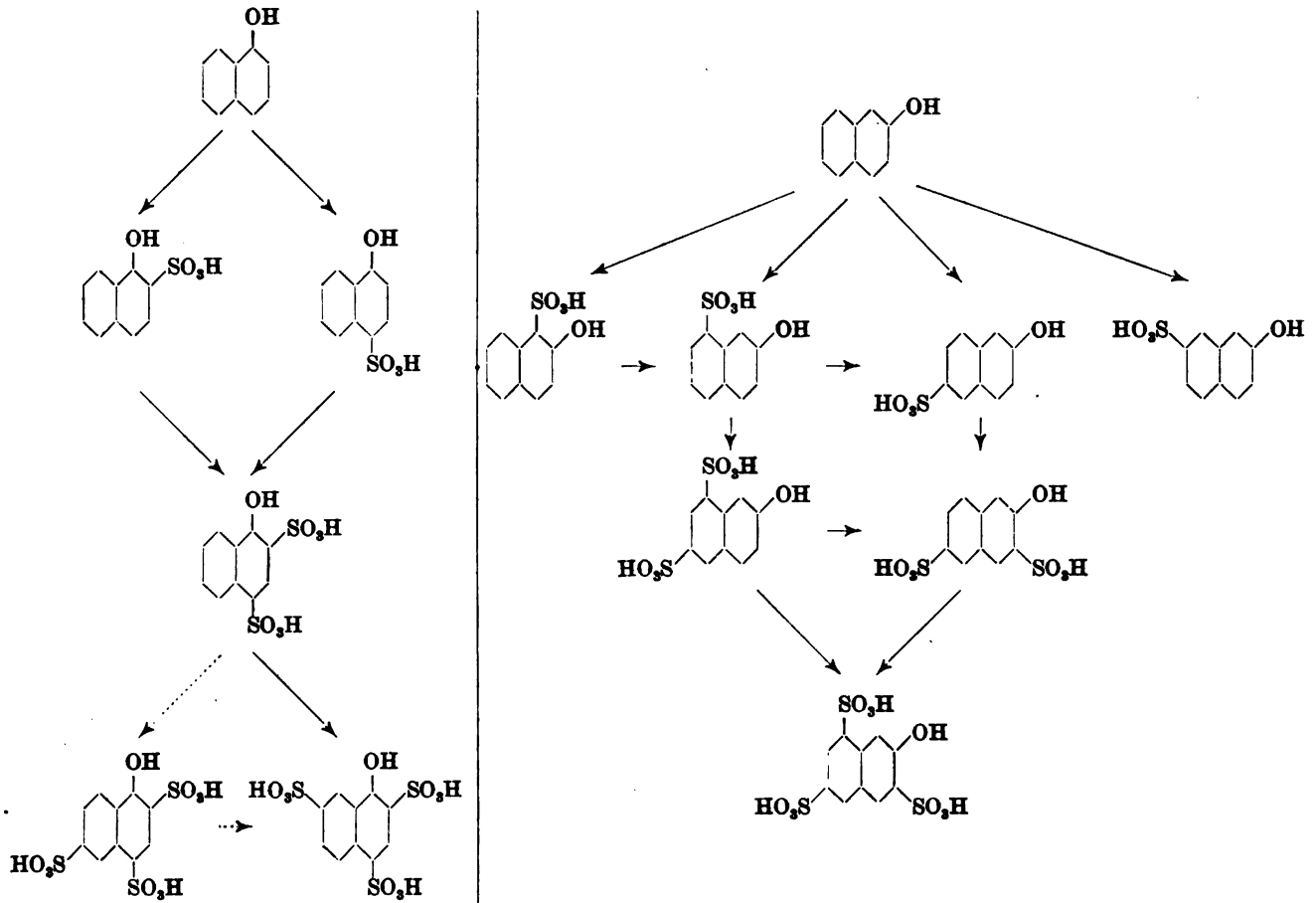
(2)



Beide Säuren gehen in dieselbe einheitliche 2, 3, 6, 8-Trisulfonsäure (2) über, indem sich die G-Säure in 3-Stellung sulfoniert und die R-Säure in 8-Stellung. Siehe die Übersicht, Schema II, auf S. 128.

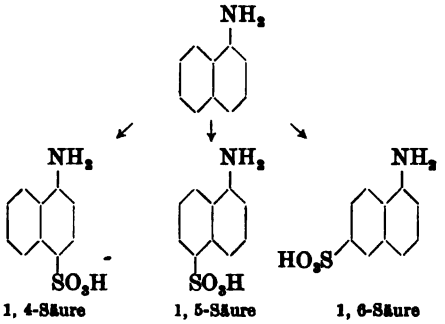
Wenden wir uns dem α- und β-Naphthylamin zu, so erkennen wir, daß sich die Naphthylamine keineswegs genau in denselben Stellungen sulfonieren, wie die entsprechenden Naphthole. Es muß dahingestellt bleiben, ob man bei der üblichen Sulfonierung der Naphthylamine die Bisulfate vor sich hat, was jedoch wahrscheinlich ist. Merkwürdigerweise tritt bei der Sulfonierung des α-Naphthylamins mit konzentrierter Schwefelsäure die Sulfogruppe nicht ausschließlich in den durch die Aminogruppe sozusagen prädestinierten Kern und außerdem auch nicht in die 2-Stellung (vgl. α-Naphthol, S. 121). Es entsteht zwar vorwiegend die 1, 4-Naphthylaminsulfonsäure, aber daneben entsteht auch 1, 5-Säure, und zwar dann, wenn man die Sulfonierung des Naphthyl-

II. Schema der wichtigsten durch Sulfonierung des α- und β-Naphthols entstehenden α- und β-Naphtholsulfonsäuren.



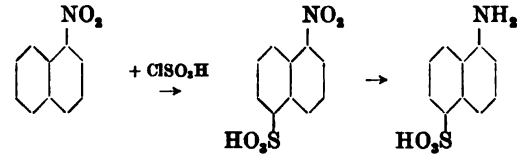
amins in der Weise ausführt, daß man α-Naphthylamin in konzentrierte Schwefelsäure einträgt und erhitzt, bis das Naphthylamin als Base verschwunden ist. Bei dieser Art der Sulfonierung des α-Naphthylamins (mit Schwefelsäure) entsteht neben der 1, 4- und 1, 5-Säure sogar etwas 1, 6-Säure. Da man technisch großes Interesse daran hat, 1, 4-Naphthylaminsulfonsäure (Naphthionsäure) in reiner Form herzustellen, so wendet man auch in diesem Falle besser das Backverfahren an, wie bei Sulfanilsäure bereits erwähnt (siehe S. 119).

Die 1, 4-Säure ist eine sehr wichtige Naphthylaminsulfonsäure, und zwar einerseits als Diazokomponente, andererseits als Azokomponente.



Die 1, 5-Säure hat eine sehr beschränkte Bedeutung und tritt neben der 1, 4-Säure zurück. Wir haben gesehen (siehe S. 105), daß man die 1, 5-Säure auch auf anderem Wege gewinnen kann, nämlich neben der 1, 8-Säure dadurch, daß man Naphthalin-α-Monosulfonsäure nitriert und dann reduziert. Die beiden Isomeren lassen sich trennen infolge des Umstandes, daß die 1, 8-Naphthylaminsulfonsäure ein selbst in dünner Alkalilauge sehr schwer lösliches Natronsalz bildet, während das Natronsalz der 1, 5-Säure in derselben Alkalilauge leicht löslich ist. Es gibt noch einen dritten Weg, die 1, 5-Säure, und zwar in ziemlich einheitlicher Form, herzustellen, indem man nämlich α-Nitronaphthalin mit Chlorsulfonsäure sulfoniert zur 1, 5-Nitronaphthalinsulfonsäure und diese reduziert (1).

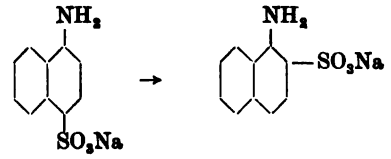
Die Technik hat also drei Wege, um 1, 5-Säure darzustellen; aber da man sie neben der 1, 8-Säure, die in ziemlich erheblichen Mengen

(1)


Verwendung findet, gewinnt, und da andererseits die 1, 5-Naphthylaminsulfonsäure keine so große Bedeutung hat wie z. B. die 1, 4-Naphthylaminsulfonsäure, so wird man im allgemeinen den Bedarf an 1, 5-Säure decken können durch den Abfall, der sich ergibt bei der Darstellung von

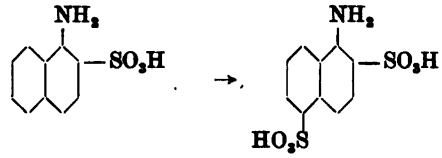
1, 8-Säure. Zu bemerken ist, daß auch die 1, 4-Säure bei längerem Erhitzen in 1, 5-Säure übergeht. Dieses Verfahren dürfte jedoch für die Darstellung einer einheitlichen 1, 5-Säure deshalb nicht in Betracht kommen, weil die 1, 5-Säure unter ähnlichen Bedingungen, unter denen sie selbst entsteht, weiter in die 1, 6-Säure übergehen kann. Eine ähnliche Wanderung wurde bereits bei der 1, 2, 4-Naphtholdisulfonsäure (Umlagerung in die isomere 1, 2, 7- oder 1, 4, 7-Säure) und bei der 2, 1-Naphtholsulfonsäure (Umwandlung in 2, 8-Säure) erwähnt. Übrigens vermag das Natriumsalz der 1, 4-Säure, im Gegensatz zur freien Säure, sich in das Salz der 1, 2-Säure umzulagern. Wenn man Naphthionat mit Naphthalin bis zum Siedepunkt des Naphthalins erhitzt, also etwa auf 218°, so findet eine Wanderung der Sulfogruppe statt. Sie wandert aus der 4-Stellung in die 2-Stellung, und es entsteht das Na-Salz der 1, 2-Naphthylaminmonosulfonsäure (1). Bei der weiteren

(1)



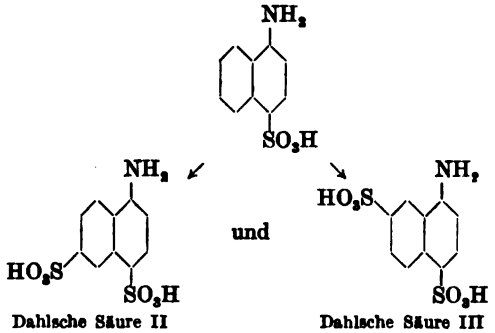
Sulfonierung der obenerwähnten α-Naphthylaminmonosulfonsäuren ergeben sich die folgenden Disulfonsäuren: Aus der 1, 2-Naphthylaminsulfonsäure entsteht nicht, wie man erwarten könnte, die 1, 2, 4-Naphthylaminsulfonsäure, sondern die 1, 2, 5-Säure (2), die keine besondere

(2)



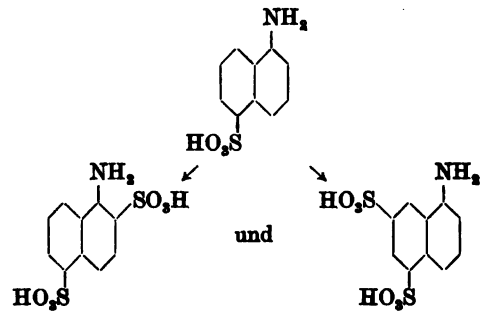
Bedeutung hat; aus der 1, 4-Säure entstehen zwei Disulfonsäuren, die 1, 4, 6- und die 1, 4, 7-Säure, die sog. Dahlschen Disulfonsäuren II und III (3), nicht aber merkwürdigerweise die 1, 2, 4-Säure; aus der

(3)

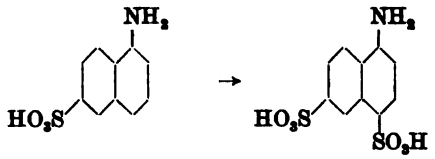


Dahlsche Säure II Dahlsche Säure III

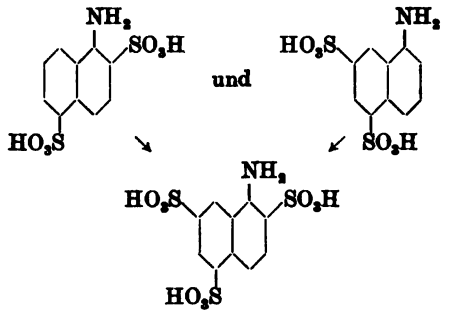
1, 5-Naphthylaminmonosulfonsäure entsteht einerseits die 1, 2, 5- und andererseits die 1, 5, 7-Disulfonsäure (1). Aus der 1, 6-Säure erhält man

(1) 

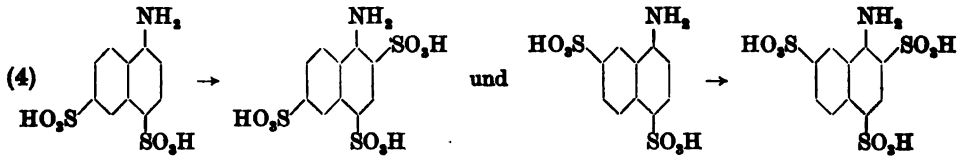
vorwiegend die 1, 4, 6-Säure (2). Es ergibt sich hier also in der Reihe der α-Naphthylaminsulfonsäuren ein ganz anderes Bild wie bei der Sulfonierung des α-Naphthols.

(2) 

Betrachten wir schließlich die Trisulfonsäuren, die hier entstehen, so bildet sich aus der 1, 2, 5- die 1, 2, 5, 7-Säure, welche auch aus der 1, 5, 7-Säure erhalten werden kann (3); ferner liefert die 1, 4, 6-Säure

(3) 

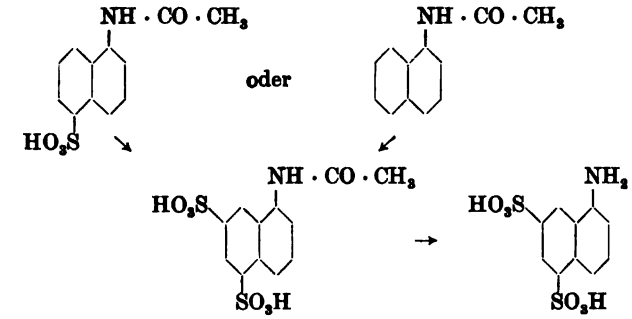
die 1, 2, 4, 6-Trisulfonsäure und die 1, 4, 7-Säure die 1, 2, 4, 7-Trisulfonsäure (4). Man erhält also, bei der Trisulfonierung, den α-Naphthol-

(4) 

trisulfonsäuren analoge Verbindungen. Die 1, 2, 4, 7-Säure entsteht, wie man sieht, auf etwas anderem Wege. Vor allem tritt hervor, daß die Sulfonierung des α-Naphthylamins schon „im anderen Kern" stattfindet, ehe die 2- und 4-Stellungen besetzt sind.

Was die hier angeführten, durch unmittelbare Sulfonierung des α-Naphthylamins erhältlichen Di- und Trisulfonsäuren anlangt, so sind sie alle nicht von hervorragender Bedeutung, ausgenommen die 1, 5, 7-Naphthylamindisulfonsäure. Die 1, 2, 5-Säure entsteht hierbei aber neben der 1, 5, 7-Säure; die Sulfonierung verläuft also nicht ganz einheitlich. Die 1, 2, 5-Säure tritt zwar zurück, ist technisch jedoch ohne Wert, während die 1, 5, 7-Säure eine, wenn auch beschränkte Anwendung findet. Man kann sie aber ziemlich einheitlich und frei von der isomeren 1, 2, 5-Säure auf einem etwas anderen Wege darstellen. Zu diesem Zweck geht man aus entweder von der azylierten 1, 5-Säure, welche sich einheitlich zur azylierten 1, 5, 7-Säure sulfoniert, oder man geht vom azylierten α-Naphthylamin aus, welches sich unmittelbar zur azylierten 1, 5, 7-Disulfonsäure sulfonieren läßt (1). Man hat also in

(1)



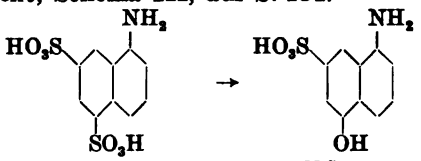
der Azylierung ein Mittel, welches in vielen Fällen erlaubt, der Sulfonierung andere Bahnen anzuweisen. Ähnliches gilt, wie später noch gezeigt werden soll, auch für die Nitrierung.

Von dieser Möglichkeit macht man in der eben geschilderten Weise Gebrauch bei der Darstellung der 1, 5, 7-Säure, je nach den besonderen Verhältnissen: Steht 1, 5-Säure als Abfall von der Darstellung der 1, 8-Säure zur Verfügung, so wird man diese azylieren; hat man aber 1, 5-Säure nicht zur Verfügung, so wird man von α-Naphthylamin ausgehen und dieses nach der Azylierung unmittelbar disulfonieren. Als Azylreste kommen vor allem der Essigsäure- oder Ameisensäurerest in Betracht, also die Azetyl- oder Formylgruppe. Das Azet-α-Naphthalid (siehe oben) würde sich sulfonieren zunächst zur Azetyl-1, 5-Säure, und diese würde sich weiter sulfonieren zur Azetyl-1, 5, 7-Säure. Die Bedeutung der 1, 5, 7-Säure liegt in ihrer Überführbarkeit in die entsprechende Aminonaphtholmonosulfonsäure auf dem Wege der Verschmelzung. Die Sulfogruppe in 5-Stellung wird verschmolzen, und es

entsteht eine Aminonaphtholdisulfonsäure 1, 5, 7 (1), welche man der Abkürzung halber als „M-Säure" bezeichnet, und die als Azokomponente in der Regel zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen dient.

Siehe Übersicht, Schema III, auf S. 134.

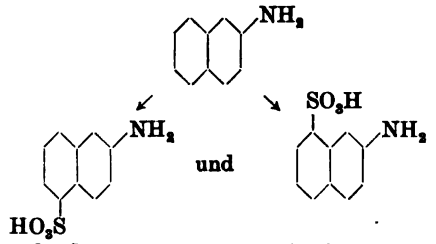
(1)



M-Säure

Was die Sulfonierung des β-Naphthylamins anbetrifft, so verläuft auch sie ganz anders als bei der entsprechenden Hydroxylverbindung, dem β-Naphthol. Die Sulfonierung ist allerdings auch hier wesentlich abhängig von der Temperatur, bei der sulfoniert wird. Bei niedriger Temperatur entstehen die beiden isomeren Säuren 2, 5 und 2, 8, Dahlsche Säure I und Badische Säure genannt (2). Die beiden Säuren lassen

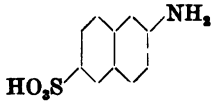
(2)



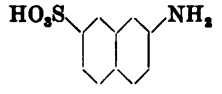
2, 5-Säure Dahlsche Säure I — 2, 8-Säure Badische Säure

sich trennen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Salze. Läßt man die Temperatur bei der Sulfonierung höher steigen, so entstehen neben den beiden α-Sulfonsäuren auch β-Monosulfonsäuren, und zwar vorwiegend die 2, 6-Naphthylaminsulfonsäure (Brönner-Säure) (3), in geringeren Mengen die 2, 7-Säure (4), die man als δ-Säure bezeichnet.

(3)



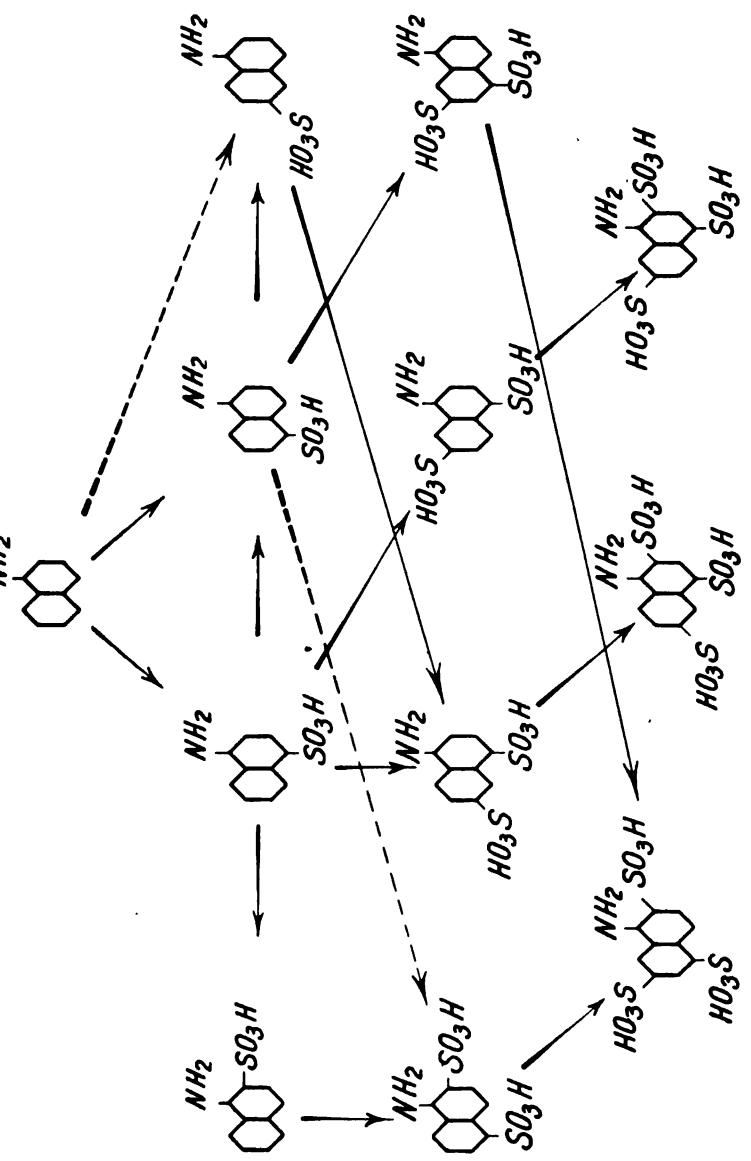
(4)



Man kann annehmen, daß die beiden β-Monosulfonsäuren sowohl unmittelbar durch Sulfonierung, als auch mittelbar durch Umlagerung aus den beiden α-Monosulfonsäuren entstehen. Andererseits geht aber auch die 2, 6-Säure, wenn man sie auf höhere Temperaturen längere Zeit erhitzt, mehr oder minder vollkommen in die isomere 2, 7-Säure über.

Was nun den technischen Wert dieser Säuren anlangt, so sind von hervorragender Wichtigkeit die 2, 5- und die 2, 6-Säure. Die 2, 5-Säure zwar nicht als solche, sondern lediglich als Ausgangsmaterial für die Darstellung der 2, 5, 7-Naphthylamindisulfonsäure und -Aminonaphtholsulfonsäure (siehe unten). Die 2, 6-Säure (Brönner-Säure), die auch aus der Schäffer-Säure durch Amidieren gewonnen werden kann (siehe

III. Schema der wichtigsten durch Sulfonierung des α-Naphthylamins entstehenden α-Naphthylamin-sulfonsäuren.

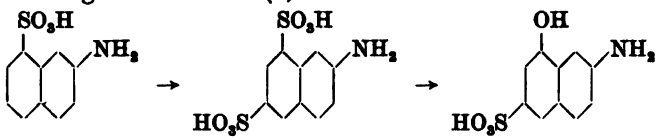


S. 189ff.), ist wichtig zunächst als Diazokomponente; sie wird aber nicht nur diazotiert und mit Azokomponenten gekuppelt, sondern auch selbst als Azokomponente benutzt. Die Säure ist durch Sulfonierung des β-Naphthylamins ziemlich leicht zu erhalten; sie entsteht hierbei ziemlich frei von 2, 8- und 2, 5-Säure, und, wenn man die Operation nicht zu lange ausdehnt, auch von 2, 7-Säure. Man kann sie aber ziemlich leicht auch durch Amidieren erlangen (siehe S. 192). Es stehen also zwei Wege offen, die wohl ziemlich gleichwertig sind.

Die in einzelnen Fällen als Azokomponente für Baumwollfarbstoffe benutzte 2, 7-Naphthylaminsulfonsäure hat keine besondere Bedeutung, im Gegensatz zur 2, 7-Naphtholsulfonsäure, die als Nuanciersalz in Anwendung steht (siehe S. 110).

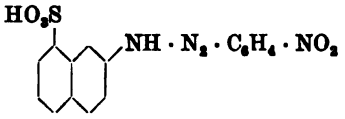
Die 2, 8-Säure entsteht, wie oben erwähnt, als Nebenprodukt bei der Darstellung der 2, 5-Säure. Sie kann durch Sulfonierung in die 2, 6, 8-Naphthylamindisulfonsäure und weiterhin durch Verschmelzung in γ-Säure übergeführt werden (1). Außerdem kann man sie diazotieren

(1)

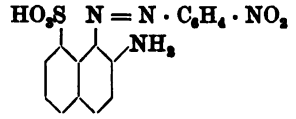


und anderseits sogar mit energisch reagierenden Diazokomponenten kuppeln, wobei aber die Schwierigkeiten infolge des reaktionshemmenden Einflusses der peristandigen Sulfogruppe noch größer sind als bei der entsprechenden β-Naphtholsulfonsäure (siehe S. 126). Als Zwischenstufe lassen sich leicht Diazoaminoverbindungen nachweisen. Mit diazotiertem p-Nitranilin entsteht z. B. die Verbindung (2), die sich umlagert zum Azofarbstoff (3).

(2)



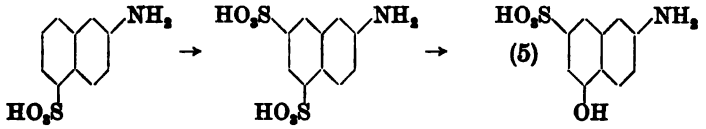
(3)



Betrachten wir die Disulfonsäuren, die aus diesen Monosulfonsäuren entstehen.

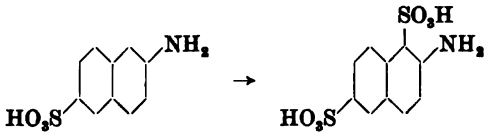
Die 2, 5-Säure liefert vor allem die wichtige 2, 5, 7-Disulfonsäure (4). Diese Säure spielt eine wichtige Rolle, besonders im letzten Jahrzehnt, als Ausgangsmaterial für die entsprechende Aminonaphtholsulfonsäure

(4)



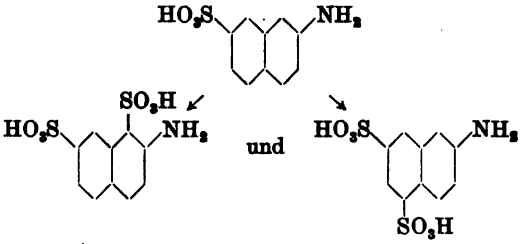
2, 5, 7, die J-Säure, die für die Darstellung von schönen und verhältnismäßig echten Baumwollfarbstoffen eine außerordentlich große Bedeutung erlangt hat. Die Verschmelzung zur J-Säure findet demnach in der 5-Stellung statt (5).

Die 2, 6-Säure liefert bei der Sulfonierung die 2, 1, 6-Naphthylamindisulfonsäure, die ohne technischen Wert ist (1). Die 2, 6-Naphthyl-

(1) 

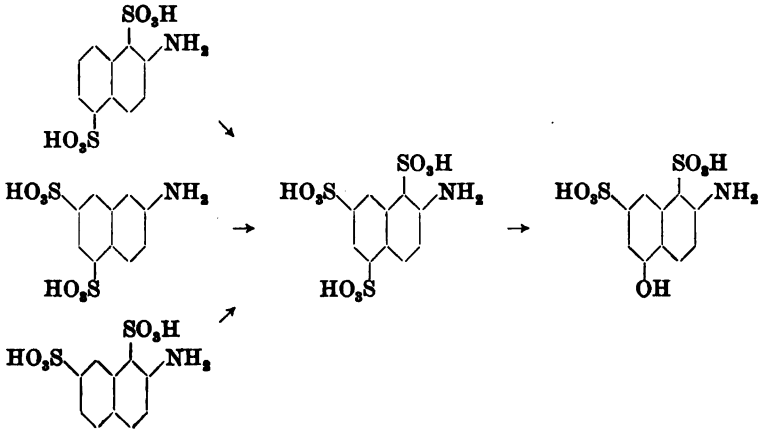
aminsulfonsäure sulfoniert sich also wesentlich anders wie die 2, 6-Naphtholsulfonsäure (Schäffer), welche bei der Sulfonierung eine 2, 3, 6-Naphtholdisulfonsäure, die R-Säure, gibt (siehe oben).

Die 2, 7-Säure läßt sich gleichfalls leicht sulfonieren, und zwar entstehen zwei isomere Säuren, die 2, 1, 7- und die 2, 5, 7-Säure (2). Da die

(2) 

wertvolle 2, 5, 7-Säure hierbei also nicht einheitlich entsteht, so kommt die in reiner Form nicht leicht zu beschaffende 2, 7-Säure für die Darstellung der 2, 5, 7-Säure nicht in Betracht. Diese wird in der Technik wohl fast ausschließlich auf dem oben angegebenen Wege über die 2, 5-Säure durch Sulfonierung gewonnen.

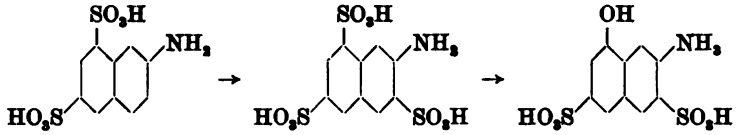
Sulfoniert man die 2, 1, 5-Säure weiter, so erhält man eine 2, 1, 5, 7-Trisulfonsäure. Die gleiche Säure entsteht aus der 2, 5, 7- und der 2, 1, 7-Naphthylamindisulfonsäure. Demnach liefern alle drei Isomeren eine einheitliche Trisulfonsäure, aus der durch Verschmelzung eine Aminonaphtholdisulfonsäure 2, 5, 1, 7 entsteht (3), die sich von der J-Säure ableitet und daher eine gewisse Bedeutung hat.

(3) 

Beim Erhitzen mit verdünnter Säure spaltet die 2, 1, 5, 7-Trisulfonsäure die Sulfogruppe in 1-Stellung ab, und man erhält die einheitliche 2, 5, 7-Disulfonsäure. Auf dem Wege über die 2, 1, 7-Säure und die 2, 1, 5, 7-Säure läßt sich, wenn man will, also auch die 2, 7-Säure in eine einheitliche 2, 5, 7-Säure überführen. Technisch dürfte dieser Umweg kaum gangbar sein.

Ähnlich den eben genannten Disulfonsäuren verhält sich die 2, 6, 8-Säure. Sie liefert bei der Sulfonierung eine Trisulfonsäure und durch deren Verschmelzen eine Aminonaphtholdisulfonsäure, die als Derivat der γ-Säure von technischem Wert ist (1). Im übrigen sind die beiden eben genannten Aminonaphtholdisulfonsäuren den entsprechenden Monosulfonsäuren J und γ an Bedeutung nicht gleich. Siehe Schema IV auf S. 138.

(1)



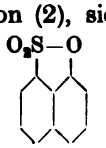
Bisher sind nur diejenigen Naphthylamin- und Naphtholsulfonsäuren betrachtet worden, die durch unmittelbare Sulfonierung entstehen.

Die Zahl der übrigen noch zu betrachtenden Sulfonsäuren ist gering. Die 1, 2-Naphtholsulfonsäure, die sich in einheitlicher Form z. B. aus der entsprechenden Naphthylaminsulfonsäure 1, 2 durch Diazotieren und Umkochen (siehe S. 206f,) erhalten läßt, ist, wie früher schon erwähnt, wertlos. Die 1, 3-Naphtholsulfonsäure kommt technisch nicht in Betracht, weil sie zu schwer zugänglich ist. Die 1, 4-Naphtholsulfonsäure wird in der Technik nicht gewonnen durch Sulfonierung von α-Naphthol (siehe S. 121), sondern man stellt sie dar aus der 1, 4-Naphthylaminsulfonsäure, und zwar stehen verschiedene Methoden zu dem Zweck zur Verfügung (siehe S. 204f.). Die 1, 5-Naphtholsulfonsäure kann erhalten werden durch Verschmelzung der entsprechenden Naphthalindisulfonsäure einerseits (siehe S. 107), andererseits aus der Naphthylaminsulfonsäure 1, 5 durch Diazotieren und Umkochen oder mittels der Sulfitreaktion (siehe S. 190ff.).

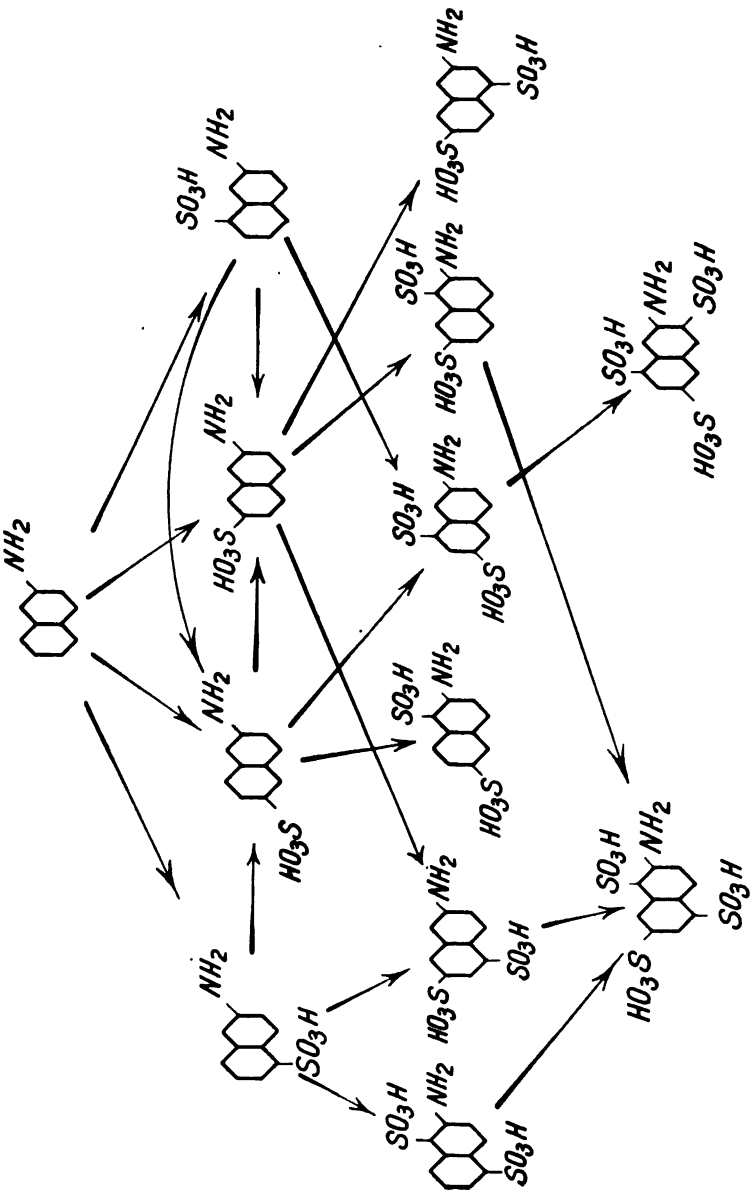
Ebenfalls nicht durch unmittelbare Sulfonierung des α-Naphthols entstehen z. B. die 1, 6- und die 1, 7-Sulfonsäure; sie entstehen auf anderem Wege (z. B. durch die Alkalischmelze der entsprechenden Disulfonsäuren oder durch Hydrolyse der Naphthol-, Di- und Trisulfonsäuren) und sind bisher ohne technisches Interesse geblieben.

Auch die 1, 8-Naphtholsulfonsäure entsteht nicht durch direkte Sulfonierung; sie kann aber erhalten werden aus der Naphthylaminsulfonsäure 1, 8 durch Diazotieren und Umkochen, wobei zunächst ein Anhydrid, das sog. Naphtsulfon (2), sich bildet, das durch Verseifen

(2)

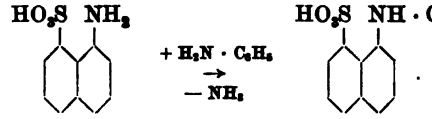


IV. Schema der wichtigsten durch Sulfonierung des β-Naphthylamins entstehenden β-Naphthylaminsulfonsäuren.

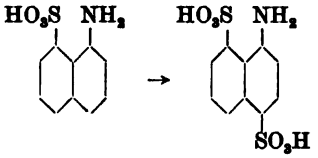


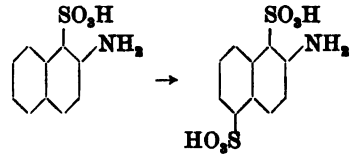
leicht in die normale Naphtholsulfonsäure übergeht. Was die α-Naphtholdisulfonsäuren anlangt, so sind die 1, 2, 4; 1, 2, 6 u. 1, 2, 8 ohne Wert. Die 1, 3, 8 haben wir früher kennen gelernt (siehe ε-Säure, S. 109). Die übrigen Naphtholdisulfonsäuren sind bedeutungslos.

Von den α-Naphthylaminsulfonsäuren, die nicht unmittelbar durch Sulfonierung entstehen, ist einzig die 1, 8-Säure hier nochmals zu erwähnen. Man erhält sie (vgl. S. 105) neben der isomeren 1, 5-Säure durch Nitrieren von Naphthalin-α-Sulfonsäure und Reduktion. Ihre heutige Bedeutung besitzt sie hauptsächlich als Ausgangsmaterial für die Darstellung von 1, 8-Arylidonaphthalinsulfonsäuren, die aus ihr bei der Einwirkung aromatischer Amine unter geeigneten Bedingungen entstehen, z. B. (1), und die als Endkomponenten bei sekundären

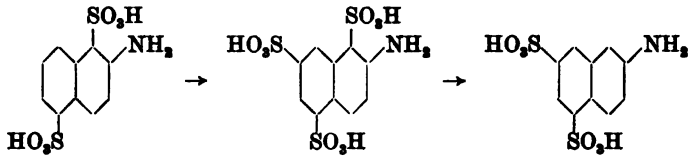
(1) 

Disazofarbstoffen für Wolle eine ausgedehnte Anwendung finden. Die 1, 8-Säure ist früher sulfoniert worden zur 1, 4, 8-Naphthylamindisulfonsäure (2); man kann letztere aber auch erhalten, indem man ausgeht von der 1, 5-Naphthalindisulfonsäure, diese nitriert und reduziert (siehe S. 108); dieser Weg scheint sich in der Technik als der bessere erwiesen zu haben. Die übrigen Di- und Trisulfonsäuren des α-Naphthylamins können hier unerwähnt bleiben.

(2) 

(3) 

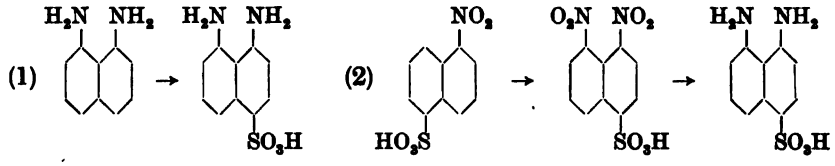
Von den Sulfonsäuren des β-Naphthylamins wäre hier noch eine zu erwähnen, die 2, 1, 5-Disulfonsäure, die durch Sulfonierung der 2, 1-Säure (3) erhalten werden und gleichfalls als Ausgangsmaterial für J-Säure dienen kann. Durch Sulfonieren dieser Disulfonsäure erhält man die schon oben erwähnte 2, 1, 5, 7-Naphthylamintrisulfonsäure und aus dieser durch Abspaltung der Sulfogruppe in 1-Stellung die 2, 5, 7-Säure als einheitliches Material (4), während bei der Sulfonierung der 2, 5-Säure neben der 2, 5, 7-Säure etwas 2, 1, 5-Säure entsteht.

(4) 

Aus der 2, 1, 5-Naphthylamindisulfonsäure erhält man durch Verschmelzen die 2, 5, 1-Aminonaphtholsulfonsäure, die in ihren Eigenschaften der J-Säure nahesteht.

Außer den bisher genannten Fällen dürfte wohl kaum noch eine wichtige Sulfonierung in Betracht kommen.

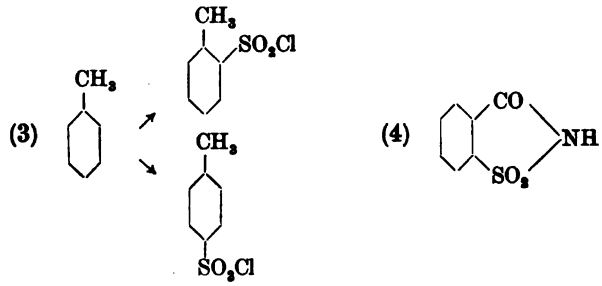
Auf dem Gebiete der Dioxynaphthaline, Aminonaphthole und Naphthylendiamine sei ein Derivat erwähnt, das technisch besonderes Interesse verdient. Man hat versucht, das durch konzentrierte H_2SO_4 verhältnismäßig leicht oxydable 1, 8-Naphthylendiamin zu sulfonieren, und es gelang dabei, eine einheitliche 1, 8-Naphthylendiamin-4(= 5)-Monosulfonsäure zu erhalten (1), die aber auch noch auf anderem Wege zugänglich ist, nämlich auf dem Wege über die entsprechende Dinitrosäure, die ihrerseits durch weitere Nitrierung der 1, 5-Nitronaphthalinsulfonsäure dargestellt werden kann (2).



Das 1, 8-Naphthylendiamin wird erhalten durch Reduktion des 1, 8-Dinitronaphthalins, das in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Fabrikation des Alizarinschwarz (aus 1, 5-Dinitronaphthalin, siehe S. 332 f.) abfällt, und es wird sich daher nach den Verhältnissen richten, ob man die 1, 8-Naphthylendiaminsulfonsäure aus Naphthylendiamin durch Sulfonierung oder aus der in selbständiger Weise zu gewinnenden Dinitronaphthalinmonosulfonsäure durch Reduktion darstellt.

Was die Verwendung der Chlorsulfonsäure als Sulfonierungsmittel anlangt, so steht sie an Bedeutung der Schwefelsäure und dem Oleum bei weitem nach; sie hat aber dennoch in einzelnen Fällen (vgl. auch z. B. die Sulfonierung des β-Naphthols zur 2, 1-Naphtholsulfonsäure), insbesondere bei der Sulfonierung des Toluols (für Saccharin), eine gewisse Bedeutung erlangt und kann nicht mit Vorteil für diese besonderen Zwecke durch Schwefelsäure oder Oleum ersetzt werden.

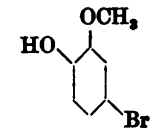
Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Toluol erhält man zwei isomere Sulfochloride, das o- und das p-Toluolsulfochlorid (3), von denen die o-Verbindung bei Temperaturen $< 5°$ bis zu etwa 60% entsteht und für die Darstellung des Saccharins (4) benutzt wird,

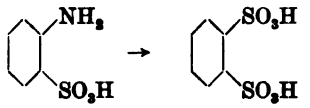


während die p-Verbindung als Nebenprodukt abfällt. Wendet man zum Sulfonieren des Toluols rauchende Schwefelsäure an, so entsteht vorwiegend die p-Sulfonsäure.

Außer den vorgenannten stehen der Technik noch weitere Methoden zur Herstellung von Sulfonsäuren zur Verfügung:

1. Kann man Chlor durch die Sulfogruppe ersetzen (siehe S. 87f.). Diese Reaktion setzt voraus, daß das Chlor im Radikal beweglich ist; dies ist der Fall, wenn das Chlor z. B. in einem fetten, und nicht in einem aromatischen Rest steht. Das Chlor in einem aromatischen Rest ist nur unter gewissen Voraussetzungen, wenn nämlich weitere saure Substituenten im Kern enthalten sind, leicht austauschbar. In solchen Fällen kann Chlor, welches im aromatischen Kern steht, auch durch die Sulfogruppe ersetzt werden. Erinnert sei an die chlorierten Aldehyde, die sich in die Aldehydsulfonsäuren überführen lassen (siehe S. 88). Auch die Umwandlung des bromierten Guajakols (1) und des bromierten Azetanilids gehört hierher.

(1) 

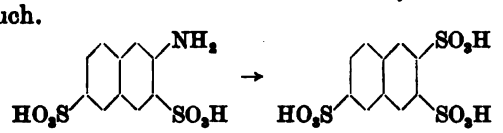
(2) 

Eine weitere Möglichkeit, Sulfogruppen in den aromatischen Kern einzuführen, ergibt sich daraus, daß man ein Amin über die Diazoverbindung überführen kann in eine Sulfinsäure und daß diese durch Oxydation übergeht in eine Sulfonsäure. Dieses von Gattermann herrührende Verfahren besteht, z. B. auf Anilin angewendet, darin, daß man Anilin diazotiert und die Diazolösung einlaufen läßt in eine Lösung von Schwefliger Säure, die mit Kupfer oder Kupfersalzen versetzt ist. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot N_2 \cdot Cl \rightarrow R \cdot SO_2H \rightarrow R \cdot SO_3H\,.$$

Das Verfahren wendet man trotz der meist guten Ausbeuten seiner Umständlichkeit wegen nur an, wenn man mit dem viel einfacheren Verfahren der unmittelbaren Sulfonierung nicht zum Ziel kommt. Eine unmittelbare Sulfonierung an bestimmten Stellen ist aber nur unter gewissen Voraussetzungen möglich. Mittels der Gattermannschen Reaktion hingegen kann man eine bestimmte Stellung der Sulfogruppen dadurch erzwingen, daß man an die Stelle einer Sulfogruppe zunächst eine Aminogruppe einführt. Es würde gemäß den oben mitgeteilten Gesetzmäßigkeiten z. B. nicht möglich sein, durch Sulfonierung von Benzolsulfonsäure eine einheitliche o-Disulfonsäure zu erhalten. Geht man aber aus von der Anilin-o-Sulfonsäure, so würde man nach dem Gattermannschen Verfahren die Benzol-o-Disulfonsäure erhalten können (2). Dasselbe würde z. B. gelten für Amino-R-Salz, das man in die durch unmittelbare Sulfonierung des Naphthalins

nicht erhältliche Naphthalintrisulfonsäure 2, 3, 6 würde überführen können (1). Von dieser Methode macht man jedoch nur in seltenen Fällen Gebrauch.

(1) 

Ein anderer, älterer Weg, um Amino- durch Sulfogruppen zu ersetzen, ist der folgende, von Leuckart angegebene. Das Amin wird diazotiert und geht nun unter der Einwirkung von Kaliumäthylxanthogenat gemäß der Gleichung:

$$\begin{matrix} R \cdot N \cdot Cl \\ \| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} K \\ | \\ S \cdot CS \cdot OC_2H_5 \end{matrix} \rightarrow R \cdot N = N \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$$

über in eine Art Diazo-, aber wohl nicht Diazoniumverbindung, in welcher das Chlor durch den Xanthogenatrest ersetzt ist. Diese Diazoxanthogenate geben leicht Stickstoff ab und gehen über in Xanthogenate der allgemeinen Formel

$$R \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5 .$$

Diese Reaktion ist nicht ohne Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, da ihre Ausführung mit einer gewissen Explosionsgefahr verknüpft ist. Durch Sulfogruppen und andere Substituenten im Kern, welche die Wasserlöslichkeit der stickstoffhaltigen Zwischenprodukte erhöhen, wird die Explosionsgefahr herabgesetzt, aber auf Amine selbst angewendet, ist die Reaktion außerordentlich gefährlich.

Diese Xanthogenate der Formel

$$R \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$$

sind leicht verseifbar durch Wasser bzw. durch Alkali und zerfallen dabei in Merkaptan, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Alkohol:

$$R \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5 + 2\,H_2O \rightarrow R \cdot SH + CO_2 + H_2S + HO \cdot C_2H_5 .$$

Das Merkaptan läßt sich durch Oxydation überführen in die entsprechende Sulfonsäure:

$$R \cdot SH + O_3 \rightarrow R \cdot SO_3H .$$

Die Leuckartsche Methode ist nicht nur gefährlich, sondern auch, soweit es sich nicht um die Merkaptane selbst, sondern um Sulfonsäuren handelt, überholt durch die eben erwähnte Gattermannsche Methode. Einer ähnlichen, aber einfacheren Reaktionsfolge begegnen wir bei einem Verfahren zur Darstellung von Merkaptanen bzw. Disulfiden, das durch die Auffindung des Thioindigorots, des Analogons des Indigos, eine gewisse Bedeutung erlangt hat. Dieses Verfahren bezweckt, aus Anthranilsäure die sog. Thiosalizylsäure darzustellen. Diese Methode

ist in ihrer Anwendung auf Anthranilsäure → Thiosalizylsäure (1) ungefährlich, während sie bei ihrer Übertragung auf die Amine selbst, ähnlich wie die Leuckartsche, zu explosiblen Zwischenprodukten, den Diazosulfiden

$$R \cdot N = N \cdot S \cdot S \cdot N = N \cdot R,$$

führt (siehe Näheres bei Thioindigo).

Der Vollständigkeit halber sei noch eine Methode erwähnt, die darin besteht, daß man nach der Formel:

$$R \cdot H + SO_2 \rightarrow R \cdot SO_2H$$

unmittelbar Sulfinsäuren bildet, die durch Oxydation leicht in Sulfonsäuren übergehen. Ausgeführt wird diese Reaktion in der Weise, daß man Schweflige Säure in Verbindung mit gasförmiger Salzsäure einwirken läßt auf einen aromatischen Kern in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Eine weitere Methode, die in beschränktem Umfang Anwendung findet, ist die Sulfonierung mittels der Sulfite oder der Schwefligen Säure in wässeriger Lösung. In diesem Falle wird der Wasserstoff des aromatischen Kerns durch die Sulfogruppe ersetzt. Die Reaktion, die in vereinzelten Fällen auch technisch Anwendung findet, und zwar in zwei Richtungen, ist theoretisch interessant. Es gehen nämlich einzelne Amine schon unter der Einwirkung von Schwefliger Säure, gemäß dem Schema:

$$R \cdot NH_2 + SO_2 \rightarrow R \cdot NH \cdot SO_2H,$$

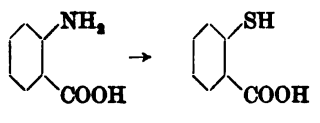
in Zwischenprodukte, wahrscheinlich von der Konstitution

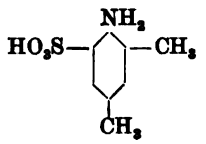
$$R \cdot NH \cdot SO_2H$$

über. Aus diesen entstehen im weiteren Verlauf der Reaktion durch Oxydation Sulfaminsäuren, d. h. N-Sulfonsäuren, in welchen, entsprechend der Formel

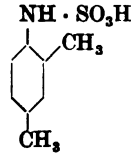
$$R \cdot NH \cdot SO_3H,$$

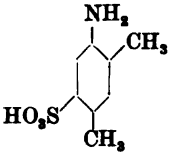
die Sulfogruppe am Stickstoff sitzt und nicht im Kern. Diese Sulfaminsäuren sind jedoch unter gewissen Umständen umlagerbar zu den Kernsulfonsäuren, und man erhält also in letzter Linie aus den Aminen die entsprechenden Aminosulfonsäuren. Das Verfahren hat in einzelnen Fällen deshalb einen gewissen Wert, weil die Aminosulfonsäuren, die auf diesem Umwege entstehen, eine andere Konstitution haben als die Sulfonsäuren, die man durch die unmittelbare Einwirkung von Schwefelsäure erhält. So entsteht z. B. die m-Xylidinsulfonsäure (2) durch die Einwirkung von Schwefliger Säure auf m-Xylidin, wobei als Zwischen-

(1) 

(2) 

produkt der Zwischenkörper (1) auftritt, während durch unmittelbare Sulfonierung des m-Xylidins die isomere Sulfonsäure (2) erhalten wird.

(1) 

(2) 

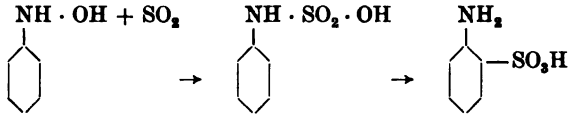
Derartige Sulfaminsäuren sind auch auf anderem Wege hergestellt worden, und zwar aus Nitroverbindungen mittels Bisulfit. Z. B. ist die Reaktion möglich:

$$R \cdot NO_2 + NaHSO_3 \overset{+2H_2}{\underset{-2H_2O}{\rightarrow}} R \cdot NH \cdot SO_3Na\,.$$

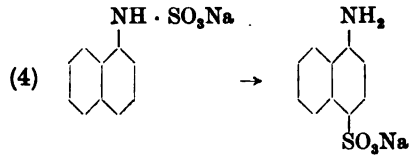
$R \cdot NO_2$ wird hierbei vielleicht durch das Sulfit zu $R \cdot NH \cdot OH$ (Arylhydroxylamin) reduziert; das Hydroxylamin geht, indem dieser Zwischenkörper mit einem weiteren Molekül Bisulfit reagiert:

$$R \cdot NH \cdot OH \overset{+H \cdot SO_2Na}{\underset{-H_2O}{\rightarrow}} R \cdot SO_2Na$$

in die entsprechende Sulfaminsäure und diese unter gewissen Umständen in die entsprechende Kernsulfonsäure über. Die Stellung, die die Sulfogruppe solchenfalls im Kern einnimmt, hängt vom Radikal ab; jedoch kommt wohl fast ausschließlich die o- oder p-Stellung zur Aminogruppe in Betracht. Bei der Phenylsulfaminsäure (aus Phenylhydroxylamin und Schwefliger Säure, nach Bamberger, siehe S. 119) z. B. tritt die Sulfogruppe in die o-Stellung zur Aminogruppe unter Bildung der Anilin-o-Sulfonsäure (3). In vielen Fällen wird schon durch das

(3) 

Bisulfit, das schwach sauer reagiert; eine Umlagerung der Sulfaminsäure in die Kernsulfonsäure herbeigeführt. So entsteht z. B. aus α-Nitronaphthalin und Bisulfit die 1, 4-Naphthylaminsulfonsäure, die sog. Naphthionsäure, die bereits früher (siehe S. 127f.) erwähnt wurde unter den Produkten der unmittelbaren Sulfonierung des α-Naphthylamins. Die Naphthionsäure wurde zuerst dargestellt vor mehr als 50 Jahren von Piria, der sie durch die Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf α-Nitronaphthalin in wässerig-alkoholischer Lösung erhielt. Sie entsteht wahrscheinlich über die entsprechende Sulfaminsäure, die sog. Thionaphthamsäure (4). Außerdem bildet sich, falls man mit wäs-

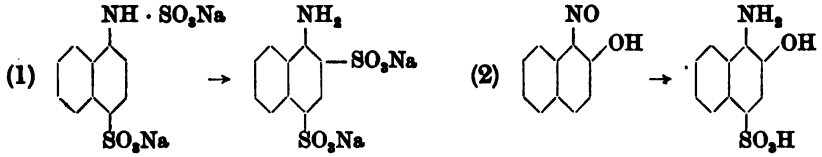
(4) 

serigem Bisulfit arbeitet, als Hauptprodukt eine α-Naphthylamindisulfonsäure, die wahrscheinlich durch Umlagerung einer der Naphthionsäure entsprechenden Thionaphthamsulfonsäure entsteht (1). In dieser Thionaphthamsulfonsäure befindet sich, wie man sieht, eine Sulfogruppe noch am Stickstoff, eine andere bereits im Kern, entsprechend der obigen Formel. Es entstehen also bei der Einwirkung von Sulfiten auf Nitronaphthalin Naphthionsäure, die Naphthylamindisulfonsäure 1, 2, 4 und daneben Sulfaminsäuren. Der Eintritt der Sulfogruppe ist demnach bedingt durch einen Reduktionsprozeß, der sich an einer Nitrogruppe vollzieht. Bemerkenswert ist, daß wässerige freie Schweflige Säure auf Nitronaphthalin auch beim Erhitzen nicht einzuwirken scheint. Die Fälle, in denen die Nitrogruppe selbst unter der Einwirkung von Sulfiten unmittelbar durch die Sulfogruppe ersetzt wird, entsprechend dem Symbol:

$$R \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot SO_3Na,$$

sind in der Benzol- und Naphthalinreihe selten, während in der Anthrachinonreihe diese Reaktion erheblich leichter zu verwirklichen ist.

Man kann ebenso wie Nitro- auch Nitrosoverbindungen in Aminosulfonsäuren umwandeln. Diese Methode findet z. B. Anwendung bei der Darstellung der sehr wichtigen 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfonsäure aus Nitroso-β-Naphthol (2).

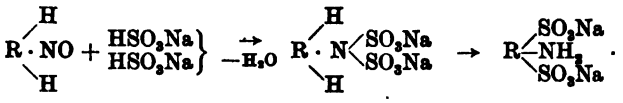


In Fällen, wo bei der Einwirkung von Bisulfit auf Nitroverbindungen zwei Sulfogruppen in den Kern eintreten, wie bei der 1, 2, 4-Naphthylamindisulfonsäure, darf man wohl annehmen, daß als Zwischenstufe nicht eine gewöhnliche Sulfaminsäure, $R \cdot NH \cdot SO_3H$, entsteht, sondern eine Sulfaminsäure, in der auch der zweite Wasserstoff der Aminogruppe durch die Sulfogruppe ersetzt ist: $R \cdot N(SO_3H)_2$. Man kann solche Verbindungen entstanden denken aus dem Hydrat der Nitrosoverbindung $R \cdot N(OH)_2$ oder aus der Nitrosoverbindung $R \cdot NO$ selbst.

Bemerkenswert ist hierbei, daß 1 Mol. Salpetrige Säure mit 1, 2 oder 3 Mol. Bisulfit zu reagieren vermag[1]). Es liegt nahe anzunehmen, daß analog der Salpetrigen Säure auch aromatische Nitrosokörper in

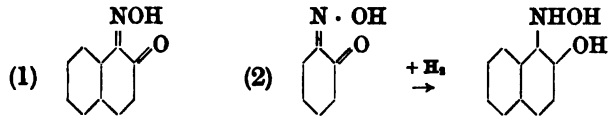
[1]) Erinnert sei hier an die Untersuchungen insbesondere von Raschig, wonach die Salpetrige Säure, $HO \cdot NO$, unter der Einwirkung von Bisulfit übergeht entweder in die Verbindung $O = N \cdot SO_3Na$ oder, wenn zwei Moleküle Bisulfit reagieren, in die Verbindung $HO \cdot N(SO_3Na)_2$ (hydroxylamindisulfonsaures Natrium) oder, wenn drei Moleküle Bisulfit reagieren, in die Verbindung $N(SO_3Na)_3$ (nitrilosulfonsaures Natron).

der Weise reagieren, daß N-Disulfonsäuren entstehen und durch Umlagerung in Kerndisulfonsäuren übergehen:

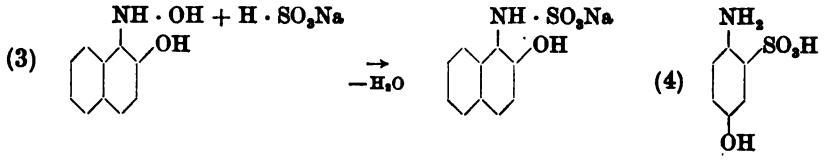


Durch den Umstand, daß die Sulfogruppen, welche bei dieser Reaktion in den Kern wandern, vom Stickstoff abgewandert sind, wird die Tatsache erklärlich, daß die Sulfogruppen eine bestimmte Stellung zum Stickstoff einnehmen. Die Sulfogruppen wandern in solchen Fällen vom Stickstoff, wie bereits erwähnt, in die o- oder p-Stellung; infolgedessen entstehen aus α-Nitronaphthalin die Naphthionsäuren und die Naphthylamindisulfonsäure 1, 2, 4[1]). Es sind noch einige andere Nitroverbindungen mit Bisulfit behandelt worden, und man hat entsprechende Sulfonsäuren erhalten, die aber von untergeordneter Bedeutung sind.

Was die obenerwähnte Einwirkung von Sulfiten auf Nitroso-β-Naphthol anlangt, so kann das Nitroso-β-Naphthol auch in der isomeren Form geschrieben werden (1), d. h. als Chinonoxim, und die Einwirkung des Bisulfits läßt sich etwa in folgender Weise erklären: Durch Reduktion geht das Nitroso-β-Naphthol über in das Oxyhydroxylamin (2).



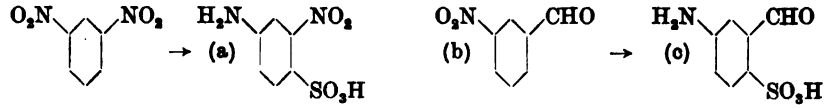
Dieses liefert durch Kondensation mit Bisulfit die entsprechende Sulfaminsäure (3), worauf die Sulfaminsäure sich unter der Einwirkung des überschüssigen Bisulfits, indem die Sulfogruppe vom Stickstoff in die



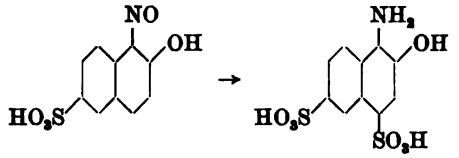
p-Stellung wandert, in die 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfonsäure umlagert. In ganz analoger Weise entsteht aus dem 1, 4-Nitrosophenol die p-Aminophenolsulfonsäure (4).

---

[1]) Derselben Gesetzmäßigkeit folgend entsteht aus dem m-Dinitrobenzol eine m-Nitranilinsulfonsäure, in der die Sulfogruppe sich in p-Stellung zur Aminogruppe befindet (a), und aus m-Nitrobenzaldehyd (b) eine Aminobenzaldehydsulfonsäure der Konstitution (c).

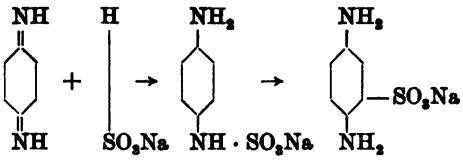


Ähnlich wie Nitrosonaphthol, welches aus Naphthol durch Nitrosieren hergestellt wird (siehe S. 171), reagieren auch die Nitrosonaphtholsulfonsäuren. Man geht z. B. aus von Nitroso-Schäffer-Säure und erhält die entsprechende Disulfonsäure, die 1, 2, 4, 6-Aminonaphtholdisulfonsäure (1). Diese o-Aminonaphtholmono- und -disulfonsäuren haben in den letzten 10 Jahren sehr große technische Bedeutung erlangt, und zwar als außerordentlich wichtige Diazokomponenten zur Herstellung

(1) 

von o-Oxyazofarbstoffen, d. h. von nachchromierbaren Azofarbstoffen (siehe S. 382ff.). Man hat diese Aminonaphtholsulfonsäuren lange Zeit hindurch nicht diazotieren können, offenbar in der Annahme, daß diese o-Aminonaphtholsulfonsäuren zu leicht oxydabel sind unter dem Einfluß der Salpetrigen Säure, ähnlich z. B. dem p-Phenylendiamin, das sich nur unvollkommen an beiden Aminogruppen gleichzeitig diazotieren läßt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen, z. B. Diazotieren in Gegenwart von Schwermetallsalzen, sich diese o-Aminonaphtholsulfonsäuren ziemlich glatt in Diazoniumverbindungen überführen lassen, d. h. in o-Oxydiazoniumverbindungen, die — wie erwähnt — durch ein auffallend geringes Kupplungsvermögen ausgezeichnet sind und die daher zum Kuppeln ganz bestimmte Bedingungen erfordern (siehe S. 120).

Analog den Chinonoximen reagieren auch die Chinondiimine mit Sulfiten. Es findet offenbar zunächst eine Anlagerung der beiden Bestandteile des Natriumbisulfits an diese Chinonabkömmlinge statt, und zwar an den beiden o- oder p-ständigen Stickstoffatomen. Man erhält z. B. aus dem einfachsten p-Chinondiimin in der ersten Phase eine p-Phenylendiamin-N-Sulfonsäure, die durch Umlagerung, indem die Sulfogruppe vom Stickstoff in den Kern wandert, in die Kernsulfonsäure übergeht (2). Derartigen Reaktionen werden wir später bei den Farbstoffsynthesen noch häufiger begegnen.

(2) 

Noch einige Worte über die Aufarbeitung der sog. Sulfonierungsschmelzen. Man kann hierbei in der verschiedensten Weise verfahren, entsprechend den Eigenschaften der bei der Sulfonierung entstandenen Sulfonsäuren. Es gibt Sulfonsäuren, die sich ziemlich leicht in fester Form ausscheiden lassen, sei es schon dadurch, daß

man das Sulfonierungsgemisch lediglich in Wasser gießt, sei es dadurch, daß man nach dem Eintragen in Wasser das Reaktionsprodukt in fester Form aussalzt. Es gibt wieder andere Sulfonsäuren, die sich nicht unmittelbar in einer für die Technik geeigneten Form gewinnen lassen, weder durch Aussalzen, noch durch Eingießen in Wasser. In solchen Fällen, in denen sich die Sulfonsäuren nicht abscheiden lassen, ist man gezwungen, ein drittes Verfahren anzuwenden, das man als das sog. „Kalken" bezeichnet (siehe unten).

Hat man z. B. α-Naphthylamin sulfoniert, so erhält man vorwiegend die 1, 4-Naphthylaminsulfonsäure, eventuell vermischt mit 1, 5- (unter Umständen auch mit 1, 6-) Naphthylaminsulfonsäure (siehe S. 129f.). In der Technik wird die Aufarbeitung nicht stattfinden, ehe man sich überzeugt hat, ob die Sulfonierung vollendet ist; die Prüfung geschieht z. B. im vorliegenden Fall durch Übersättigung einer Probe mit Alkali und Ausäthern. Ist noch α-Naphthylamin im Äther nachzuweisen, so ist dies ein Zeichen dafür, daß die Sulfonierung noch nicht beendet ist. Im anderen Falle kann die Aufarbeitung erfolgen. Man verwendet Eis, wegen der damit verknüpften Verteuerung des Verfahrens, natürlich nur in solchen Fällen, in denen infolge der Erhitzung, die bei der Vermischung mit Wasser entsteht, eventuell eine unliebsame Reaktion, etwa eine Abspaltung von Sulfogruppen, eintreten könnte. Analog wie bei α-Naphthylamin verfährt man bei der Prüfung der Sulfonierung des α- oder β-Naphthols, d. h. man verdünnt eine Probe mit Wasser (in diesem Falle natürlich ohne Alkalizusatz), äthert aus und prüft den Rückstand. Man läßt in der Technik die Schmelze, falls wasserunlösliche Sulfonsäuren entstanden sind, in der Regel in kaltes Wasser einlaufen.

Nach der Sulfonierung des β-Naphthols zur Schäffer-Säure entsteht beim Eingießen in Wasser eine Lösung. Das gleiche ist der Fall mit dem α-Naphthol, aber man wird doch einen Unterschied zwischen den beiderseitigen Reaktionsprodukten bemerken. Wenn man eine Probe der Schäffer-Säure mit Kochsalz versetzt, so wird dadurch alsbald eine Ausscheidung herbeigeführt werden. Es kommt zwar auch hierbei auf die Sulfonierungsbedingungen an; hat man aber normalerweise bei höherer Temperatur sulfoniert, so wird fast ausschließlich die leicht aussalzbare Schäffer-Säure entstanden sein. Sättigt man hingegen die Lösung des sulfonierten α-Naphthols mit Kochsalz, so tritt eine Ausscheidung nicht ein.

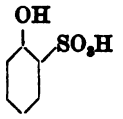
Will man daher die α-Naphtholsulfonsäure bzw. ihre Salze oder die gleichfalls nicht oder nur unvollkommen aussalzbare 2, 8-Naphtholsulfonsäure (Croceinsäure, siehe S. 125f.) in fester Form gewinnen, so ist man darauf angewiesen, das Sulfonierungsgemisch, nachdem es mit Wasser verdünnt ist, zu kalken. Zu diesem Zweck wird es mit Kalkbrei versetzt oder man läßt es in Kalkmilch einlaufen; am Schluß soll die Reaktion deutlich alkalisch sein. In dem mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisch waren vorhanden Naphtholsulfonsäure und über-

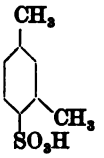
schüssige Schwefelsäure; erstere wird durch das Kalken übergeführt in naphtholsulfonsauren Kalk und die Schwefelsäure in Kalziumsulfat oder Gips. Gips ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich infolgedessen aus. Der sulfonsaure Kalk wird zweckmäßig auf Nutschen abfiltriert und der Gips mit heißem Wasser ausgewaschen, bis alle oder nahezu alle Naphtholsulfonsäure entfernt ist. Hierbei leistet die Methode der Kupplung mit Diazoniumverbindungen behufs Erkennung noch vorhandener Naphtholsulfonsäure gute Dienste. In der von Gips abfiltrierten Lösung befindet sich nun der sulfonsaure Kalk. Die Lösung wird eingedampft bis zu einer gewissen Konzentration; es scheidet sich dabei noch etwas Gips aus, von dem abfiltriert wird. Alsdann setzt man mit Soda um:

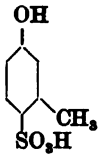
$$\begin{matrix}RSO_3\\RSO_3\end{matrix}\!\!>\!Ca + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,RSO_3Na + CaCO_3,$$

da man das naphtholsulfonsaure Kalzium in der Regel nach dem Eindampfen nicht unmittelbar zur Farbstoffbildung benutzen kann. Und zwar geschieht dies deshalb nicht, weil bei der Kupplung des naphtholsulfonsauren Kalziums mit Diazoverbindungen behufs Farbstoffbildung sich beim Zusatz von Soda Kalziumkarbonat bilden würde, welches den Farbstoff in einer für viele Zwecke unzulässigen Weise verunreinigt. Schon vorher muß also in solchen Fällen der Kalk sorgfältig entfernt werden. Das geschieht auf einfache Weise durch Soda. Man erhält daher eine Lösung des Natriumsalzes.

Die Sulfogruppen sind, wie schon früher bemerkt, in den verschiedenen Sulfonsäuren der Benzol- und Naphthalinreihe verschieden fest gebunden. In einzelnen Fällen erfolgt die Hydrolyse (siehe S. 124) ziemlich leicht, z. B. schon durch Erhitzen mit verdünnten Säuren. Dies gilt insbesondere z. B. für die Phenol-o-Sulfonsäure (1), die m-Xylolsulfonsäure (2) und die m-Kresolsulfonsäure (3), die ihre Sulfogruppe

(1) 

(2) 

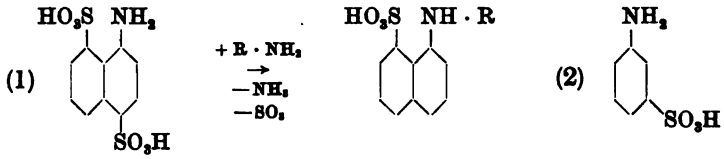
(3) 

besonders leicht austauschen und sich dadurch von ihren Isomeren unterscheiden. Im allgemeinen sitzen die α-Sulfogruppen im Naphthalinkern lockerer als im Benzolkern. Doch sind zwischen den verschiedenen Isomeren merkliche Unterschiede bezüglich der Haftfestigkeit ihrer α-Sulfogruppen festzustellen.

Daneben gibt es auch Fälle, in denen die Sulfogruppe zwar wesentlich fester haftet, in denen aber dennoch durch Hydrolyse unter verschärften Bedingungen (höhere Temperatur und konzentriertere Säuren) oder durch andere besondere Mittel (durch Natriumamalgam, Zinkstaub,

Aluminium) eine Abspaltung bewirkt werden kann. Auch hat sich gezeigt, daß bei der Arylierung von Naphthylaminsulfonsäuren Sulfogruppen, die in p-Stellung zur Aminogruppe stehen, mehr oder minder leicht abgespalten werden. Wenn man z. B. die 1, 4, 8-Naphthylamindisulfonsäure mit Anilin und Anilinchlorhydrat auf höhere Temperatur erhitzt, so ist diese Arylierung verknüpft mit einer Abspaltung der Sulfogruppe in 4-Stellung (1). Man kann die Aryl-1, 8-Naphthylaminsulfonsäuren demgemäß darstellen dadurch, daß man nicht die 1, 8-Säure selbst, sondern die 1, 4, 8-Säure mit aromatischen Aminen behandelt; jedoch spielt die Entfernung der Sulfogruppe auf diesem Wege eine untergeordnete Rolle.

Eine weitere Reaktion von größerer technischer Bedeutung ist die Verdrängung der Sulfogruppen durch Nitrogruppen oder durch Chlor.



Als Beispiel für die Verdrängung von Sulfogruppen durch Nitrogruppen sei hier an die 1, 4-Naphtholsulfonsäure oder 1, 2, 4-Disulfonsäure erinnert, bei denen die Sulfogruppen so locker sitzen, daß sie nicht nur durch Hydrolyse leicht entfernt, sondern auch durch andere Reste unmittelbar verdrängt werden können, indem unter der Einwirkung von Chlor oder beim Eintragen in heiße Salpetersäure Chlor oder Nitrogruppen eintreten. Als weitere Beispiele einer besonderen Reaktionsfähigkeit gegenüber Halogenen seien hier die Anilin- und Phenol-o- und -p-Sulfonsäuren angeführt. In der Regel entstehen aus ihnen S-freie Trihalogenderivate, während z. B. Metanilsäure (2) in die entsprechende Di- oder Trihalogensulfonsäure übergeht, also die zu NH_2 in m-Stellung befindliche Sulfogruppe nicht einbüßt. (Weiteres über den Ersatz von Sulfogruppen siehe in dem Abschnitt über Anthrachinonderivate.)

Was nun die sonstigen Umwandlungen von Sulfogruppen aromatischer Kerne anlangt, so seien die folgenden Reaktionen erwähnt:

1. Eine Sulfonsäure kann unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder -oxychlorid übergehen in das entsprechende Sulfochlorid:

$$R \cdot SO_3H + PCl_5 \rightarrow R \cdot SO_2 \cdot Cl + POCl_3 + HCl,$$

und das Sulfochlorid kann seinerseits unter der Einwirkung von weiterem Phosphorpentachlorid übergehen in das entsprechende Chlorderivat (siehe S. 78f.):

$$R \cdot SO_2 \cdot Cl \rightarrow R \cdot Cl + SO_2.$$

Ferner lassen sich die Sulfochloride durch Reduktionsmittel überführen in Sulfinsäuren, z. B. durch Zink in ätherischer Lösung:

$$R \cdot SO_2 \cdot Cl \xrightarrow[-HCl]{+H_2} R \cdot SO_2 \cdot H.$$

Durch weitere Reduktion mit Zink und Schwefelsäure lassen sich die Sulfochloride in Merkaptane überführen:

$$R \cdot SO_2 \cdot Cl \overset{+2H_2}{\underset{-2H_2O}{\rightarrow}} R \cdot S \cdot H .$$

Also durch gelindere Reduktionsmittel erhält man Sulfinsäuren, durch kräftigere die entsprechenden Merkaptane. Andererseits kann man Sulfinsäuren durch Oxydation wieder in Sulfonsäuren umwandeln:

$$R \cdot SO_2H \overset{+O}{\rightarrow} R \cdot SO_3H,$$

ebenso wie auch Merkaptane durch Oxydation in Sulfin- und Sulfonsäuren übergeführt werden können:

$$R \cdot SH \overset{+2O}{\rightarrow} R \cdot SO_2H \overset{+O}{\rightarrow} R \cdot SO_3H .$$

Von besonderem Interesse sind die Sulfochloride, weil sie bei der Einwirkung auf Amine die entsprechenden Sulfamide und bei der Einwirkung auf Phenole die entsprechenden Sulfonsäureester liefern:

$$R \cdot NH_2 + Cl \cdot SO_2 \cdot R' \overset{}{\underset{-HCl}{\rightarrow}} R \cdot NH \cdot SO_2 \cdot R'$$

und

$$R \cdot OH + Cl \cdot SO_2R' \overset{}{\underset{-HCl}{\rightarrow}} R \cdot O \cdot SO_2R'.$$

Die Verwendung der Sulfochloride zur Herstellung substituierter Sulfamide einerseits und zur Darstellung von Sulfonsäureestern andererseits ist nicht ohne technische Bedeutung. Durch die Einführung des sauren Restes $R' \cdot SO_2$ wird insbesondere der Wasserstoff der Aminogruppen sehr leicht beweglich, d. h. reaktionsfähig gemacht.

2. Sulfonsäuren können durch die Alkalischmelze (siehe Näheres S. 208) übergeführt werden in die entsprechenden Phenole:

$$R \cdot SO_3H \rightarrow R \cdot OH .$$

3. Einzelne Sulfonsäuren von bestimmter Konstitution lassen sich durch Ammoniak überführen in die entsprechenden Amine:

$$R \cdot SO_3H \rightarrow R \cdot NH_2 .$$

Wendet man an Stelle des Ammoniaks primäre aliphatische oder aromatische Amine selbst an ($R' \cdot NH_2$), so erhält man die sekundären Amine der allgemeinen Formel $R \cdot NH \cdot R'$, gemäß dem Schema:

$$R \cdot SO_3H \overset{+H_2N \cdot R'}{\underset{-H_2SO_3}{\rightarrow}} R \cdot NH \cdot R' .$$

Der Ersatz der Sulfogruppen durch NH_2 kann statt durch Ammoniak auch durch Verschmelzung mit Natriumamid, $NaNH_2$, herbeigeführt werden. In analoger Weise wie $R \cdot SO_3Na$ mit Natriumhydrat ein aromatisches Phenol gibt, ebenso erhält man aus $R \cdot SO_3Na$ mit Natriumamid das entsprechende Amin. Allerdings verlaufen die Umsetzungen mit Natriumamid nicht immer glatt, entsprechend der Gleichung:

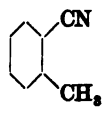
$$R \cdot SO_3Na + NaNH_2 \rightarrow R \cdot NH_2 + Na_2SO_3;$$

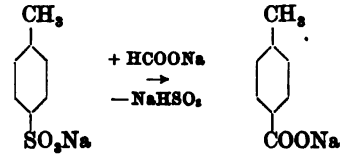
auch sind die Fälle beschränkt, in denen Ammoniak zur Ausführung der unter 3 angeführten Reaktion ohne weiteres anwendbar ist; im allgemeinen sind bestimmte Stellungen der Substituenten und zudem sehr hohe Temperaturen dazu erforderlich.

4. Schließlich wäre kurz noch eine der Alkali- und Natriumamidschmelze analoge Reaktion zu erwähnen. Wenn man sulfonsaure Salze mit Zyankalium verschmilzt, erhält man die entsprechenden Säurenitrile, z. B. aus benzolsulfonsaurem Natron das Nitril der Benzoesäure:

$$C_6H_5 \cdot SO_3Na + CN \cdot K \rightarrow C_6H_5 \cdot CN + KNaSO_3$$

und analog aus der o-Toluolsulfonsäure das Nitril (1). Statt Zyankali kann man auch Ferrozyankali nehmen. Von dieser Reaktion dürfte technisch jedoch wohl nur selten Gebrauch gemacht werden. Das gleiche gilt für den Ersatz von Sulfogruppen durch Karboxyle gemäß dem Schema (2).

(1) 

(2) 

Einige der hier erwähnten Reaktionen sollen später noch an anderer Stelle besprochen werden, insbesondere die Alkalischmelze und, auf dem Gebiete der Anthrachinonabkömmlinge, die Überführung der Sulfonsäuren in Amine, sowie der Ersatz der Sulfo- durch Nitrogruppen.

Schon aus der Ausführlichkeit, mit der die Sulfonsäuren behandelt wurden, ersieht man die große Bedeutung, die diesen Sulfonsäuren zukommt. Man erkennt aber auch aus dem zum Schluß angefügten Übersichtsschema, wie zahlreich die Reaktionen sind, die für die Darstellung der Sulfonsäuren einerseits und für ihre Umwandlung andererseits in Betracht kommen (siehe Schema V auf S. 153).

d) Die Nitrierung (und Nitrosierung).

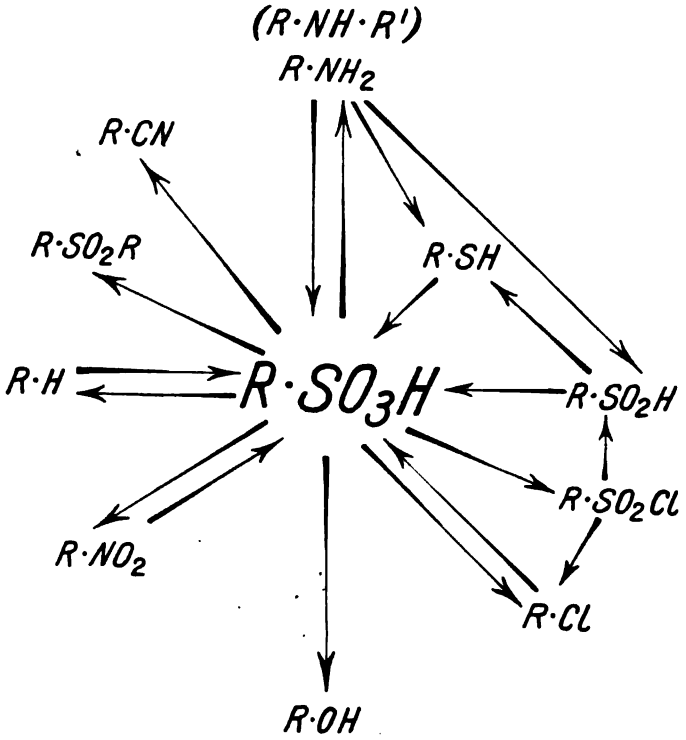
Annähernd, wenn auch vielleicht nicht vollkommen dieselbe Bedeutung wie die Sulfonierung besitzt die Nitrierung. Das Wesen dieser Reaktion besteht darin, daß Wasserstoffatome, vorzugsweise solche des aromatischen Kerns, eventuell auch Sulfo- oder Karboxylgruppen, durch Nitrogruppen ersetzt werden. Derartige Nitrierungen werden technisch fast ausschließlich durch Salpetersäure oder durch Salpetersäureverbindungen bewirkt. Man verwendet sowohl die Salpetersäure selbst in den verschiedensten Konzentrationen, als auch die sog. „Salpeterschwefelsäure", eine Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen und Mischungsverhältnissen. Neuerdings sind Verbindungen für die Nitrierung empfohlen worden, die, weil sie für technische Zwecke zu teuer sind, wohl nur wissenschaftlich interessieren

dürften. Es ist z. B. ein gemischtes Anhydrid aus Essigsäure und Salpetersäure in Vorschlag gebracht worden, entsprechend der Formel:

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2.$$

Diese Verbindung ist sozusagen eine azetylierte Salpetersäure, d. h. eine Salpetersäure, deren Wasserstoff durch den Azetylrest ersetzt ist. Man kann sie aber ebensogut auch auffassen als eine nitrierte Essigsäure.

V. Übersicht über die Entstehung und Umwandlung aromatischer Sulfonsäuren.



Soweit technische Zwecke in Betracht kommen, kann man sich demgemäß beschränken auf Salpetersäure, die sog. Salpeterschwefelsäure oder Nitriersäure und die salpetersauren Salze. Salpeter liefert bekanntlich unter der Einwirkung von Schwefelsäure konzentrierte Salpetersäure neben Bisulfat. Es ist aber die Gewinnung einer hochkonzentrierten, etwa 100proz. Salpetersäure technisch nicht ganz billig. Man kann jedoch diese hochprozentige Salpetersäure bei der Nitrierung ersetzen durch ein Gemisch von Schwefelsäure + Salpeter, wobei sich die bekannte Reaktion abspielt:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + NaHSO_4.$$

Die technischen Nitrierungen erfolgen, auch wenn man Salpetersäure selbst und nicht ihre Salze verwendet, fast ausschließlich in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure. Nitriert man mit Salpetersäure in Abwesenheit von Schwefelsäure, so läßt sich unterscheiden, ob die Nitrierung erfolgt mit verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure. Im ersteren Falle verläuft die Reaktion bei ihrer Anwendung z. B. auf Toluol folgendermaßen: Bei höherer Temperatur erhält man nicht ein im Kern, sondern ein in der Seitenkette nitriertes Toluol, das sog. ω-Nitrotoluol:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+HNO_3} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2,$$

das man zum Unterschied von den kernnitrierten Toluolen auch als Phenylnitromethan bezeichnet. Es gibt allerdings auch aromatische Verbindungen, welche sich mit verdünnter Salpetersäure mit Leichtigkeit im Kern nitrieren lassen, aber diese aromatischen Verbindungen müssen gewisse Voraussetzungen erfüllen. Sie müssen vor allem eine Hydroxylgruppe enthalten, da Phenole im allgemeinen sich erheblich leichter nitrieren lassen als Kohlenwasserstoffe. Bei der 1, 4-Naphtholsulfonsäure z. B. wird durch die Nitrierung nicht nur ein Ersatz des Wasserstoffes in 2-, sondern gleichzeitig auch, falls man etwas höhere Temperaturen anwendet, der Sulfogruppe in 4-Stellung bewirkt. Es bildet sich das schon früher erwähnte 2, 4-Dinitro-α-Naphthol. In diesem Fall kann man mit verhältnismäßig dünner Salpetersäure arbeiten, und die Reaktion geht dennoch kräftig vonstatten.

Analog wie α-Naphthol und seine Sulfonsäuren verhalten sich Phenol, die Kresole, Xylenol usw. (siehe S. 159f.).

Andere aromatische Verbindungen, besonders solche, die bereits Nitro-, Sulfo- oder Karboxylgruppen im aromatischen Kern enthalten, brauchen schon konzentriertere Salpetersäure, etwa von 60% (= 40° Bé) und mehr, und außerdem ist vielfach die Gegenwart von Schwefelsäure für eine glatte Nitrierung unbedingt notwendig. Man wendet dann das sog. Nitriergemisch aus Salpetersäure + Schwefelsäure, in besonders schwierigen Fällen sogar an Stelle von Schwefelsäure Oleum an. Derartige Gemische aus Salpetersäure und Schwefelsäure lassen sich auf verschiedene Weise darstellen; entweder aus hochkonzentrierter Salpetersäure und Monohydrat, oder schwachem Oleum, oder umgekehrt aus einer weniger starken Salpetersäure, dafür aber aus einem um so höher prozentigen Oleum. Wie man derartige Mischungen von bestimmter Konzentration der Komponenten herstellt, wird in letzter Linie eine Preisfrage sein, bei der die Salpetersäure eine ausschlaggebende Rolle spielt, da hochkonzentrierte Salpetersäure verhältnismäßig sehr teuer ist, verglichen mit Oleum.

In Fällen, in denen es sich um die Nitrierung von Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten handelt und die Nitrierung etwas schwieriger verläuft, steigert man die Bedingungen selbstverständlich nur dann,

wenn das gewöhnliche Nitriergemisch aus etwa 1 Teil Salpetersäure und 2 Teilen Schwefelsäure nicht zum Ziele führt. Es gibt aber Fälle, in denen die Nitrierung außerordentlich schwer erfolgt, und dann ist die Anwendung eines verstärkten Nitrierungsgemisches notwendig. Der aromatische Kern nimmt Nitrogruppen nur in beschränkter Menge auf, anders also wie bei Chlor, das bis zur Entstehung eines Hexachlorderivates in Benzol eingeführt werden kann. Angeblich nimmt der Benzolkern unter gewöhnlichen Umständen bei direkter Nitrierung nur 3 Nitrogruppen auf; Chlor wird also am leichtesten aufgenommen, dann kommen die Sulfogruppen und schließlich die Nitrogruppen.

Die Nitrierung zahlreicher aromatischer Körper erfolgt zwar auch schon unter der Einwirkung von Salpetersäure allein. Die Technik macht aber, wie z. B. beim Benzol und seinen Homologen, stets Gebrauch von dem obenerwähnten Nitriergemisch, bestehend aus Salpetersäure und Schwefelsäure. Hierbei dient die Schwefelsäure dazu, die Einwirkung der Salpetersäure zu steigern und zu verstärken. Nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O$$

wird, ebenso wie bei der Sulfonierung, durch den Prozeß der Nitrierung Wasser erzeugt, welches eine Verdünnung der Salpetersäure herbeiführt. Man würde auch bei der Sulfonierung nicht mit der theoretischen Menge Schwefelsäure arbeiten können, weil, wie auf S. 93 ausführlich dargelegt, durch das in der Reaktion entstehende Wasser die Schwefelsäure stetig verdünnt wird. Man muß daher bei der Sulfonierung in der Regel mit erheblichen Überschüssen von Schwefelsäure arbeiten, um einer zu weitgehenden Verdünnung vorzubeugen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Salpetersäure. Da diese aber erheblich teurer ist als Schwefelsäure, so bedient man sich der billigen Schwefelsäure als eines wasserentziehenden Mittels, derart, daß die Nitrierungen nahezu mit der theoretischen Menge Salpetersäure ausgeführt werden können. Das bedeutet nicht nur eine Ersparnis an teurer Salpetersäure, sondern gleichzeitig auch die Vermeidung eines Überschusses, der sich bei der nachfolgenden Reduktion der Nitroverbindungen in der Regel sehr störend bemerkbar machen würde.

Die Nitrierungen werden bei wechselnden Temperaturen ausgeführt. Es gibt Nitrierungen, die man zweckmäßig bei höheren, und solche, die man bei niederen Temperaturen ausführt, und schließlich auch solche, die sehr niedrige Temperaturen erfordern. Jedenfalls verläuft die Nitrierung in vielen Fällen bei mittleren oder höheren Temperaturen nicht glatt, und man kann sie, falls man starke Nebenreaktionen, vor allem Oxydationen, zu vermeiden wünscht, nur dadurch herbeiführen, daß man bei Temperaturen erheblich unter 0^0 nitriert. Wenn man die Nitrierung mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure ausführt, so tritt schon allein durch die Bindung des Reaktionswassers an die Schwefelsäure eine erhebliche Temperatursteigerung ein. Die Wärme-

entwicklung durch die Nitrierung ist so bedeutend, daß, wenn man bei Temperaturen unter 0° nitrieren will, man sehr langsam zu arbeiten gezwungen ist. Wenn man einigermaßen schnell arbeiten wollte, so würde trotz Kühlens mit Eis oder Kochsalzgemisch die Temperatur sehr rasch steigen und die Ausbeute infolgedessen geringer werden.

Nach den Untersuchungen von Raschig hat man anzunehmen, daß in einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure die Salpetersäure eine gewisse Neigung hat, unter Abgabe von Sauerstoff Salpetrige Säure in Form von Nitrosylschwefelsäure zu bilden. Infolgedessen kann man nur gewisse Verbindungen auf direktem Wege glatt nitrieren, während alle leicht oxydablen Körper sich nicht nitrieren lassen, ohne daß Nebenreaktionen eintreten, die sich durch das Auftreten nitroser Gase schon äußerlich zu erkennen geben.

Da Salpetrige Säure bzw. Nitrosylschwefelsäure eine sehr reaktionsfähige Substanz ist, welche besonders mit Aminoverbindungen sehr energisch reagiert, so muß man bei der Nitrierung primärer Amine mit der Möglichkeit rechnen, daß sich z. B. Diazoniumsulfate bilden, infolge der Einwirkung der entstandenen Salpetrigen Säure auf das primäre Amin. Dies gibt leicht zu Komplikationen Veranlassung. Die Diazoniumverbindungen können sich zumal bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zersetzen, wodurch Phenole unter Abspaltung von Stickstoff entstehen und wodurch die Reaktion einen sehr wenig glatten Verlauf nimmt. Sekundäre und tertiäre Amine werden durch Salpetrige Säure nitrosiert zu Nitrosoverbindungen. Um nun die Aminogruppen gegen die Einwirkung der Salpetersäure bzw. Salpetrigen Säure zu schützen, führt man in die Aminogruppen entweder einen Säurerest ein:

$$R \cdot NH_2 + HOOC \cdot R' \xrightarrow{-H_2O} R \cdot NH \cdot CO \cdot R',$$

oder man kondensiert die Amine mit einem Aldehyd zu einem Azomethin:

$$R \cdot NH_2 + O \cdot CH \cdot R' \xrightarrow{-H_2O} R \cdot N = CH \cdot R'.$$

So erhält man bei der Nitrierung von Benzylidenanilin,

$$C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_5,$$

in konzentrierter Schwefelsäure ziemlich einheitlich die p-Nitroverbindung $C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, während etwa 15% der isomeren o-Verbindung entstehen, falls man in Eisessig + Essigsäureanhydrid nitriert.

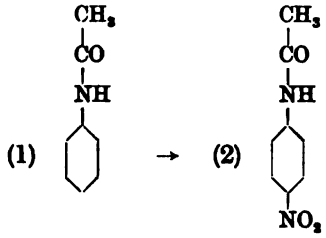
Zur Einführung eines Azylrestes ist die Essigsäure, $CH_3 \cdot COOH$, wegen ihrer verhältnismäßigen Billigkeit besonders geeignet. In neuerer Zeit hat für ähnliche Zwecke auch die noch billigere Ameisensäure, $H \cdot COOH$, erhöhte Bedeutung erlangt. Man nitriert also statt des freien das azetylierte Amin. Hierbei mag nicht unerwähnt bleiben, daß in einzelnen Fällen die Azetylierung oder überhaupt die Azylierung der Aminogruppe nicht nur einen schützenden Einfluß auf die Aminogruppe aus-

übt, sondern auch bis zu einem gewissen Grade den Reaktionsverlauf bestimmt, insofern als die Nitrogruppe von der Azylaminogruppe einen bestimmten Platz angewiesen erhält, so daß die Nitrierung, wenn man das freie Amin in der oben angedeuteten Weise verwendet, abgesehen von Nebenreaktionen, sehr leicht zu einem anderen Reaktionsprodukt führt, als wenn man die Aminogruppe vor der Nitrierung azyliert oder mit einem Aldehyd kondensiert. Das beruht auf analogen Erscheinungen, wie sie bereits früher gelegentlich der Sulfonierung berührt wurden (siehe S. 117).

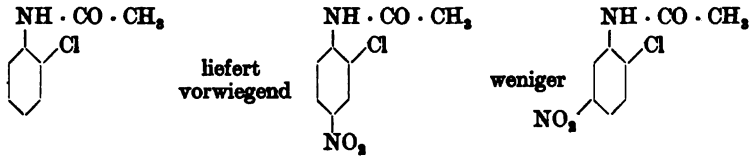
Nitriert man ein Amin in Gegenwart von Schwefelsäure, so bildet sich das entsprechende Bisulfat des Amins. Der basische Charakter der Aminogruppe wird dadurch abgeschwächt, und der Komplex $-NH_2 \cdot H_2SO_4$ erhält einen mehr sauren Charakter. Dadurch wird die Stellung des neueintretenden Substituenten merklich beeinflußt, insofern als die Nitrogruppe dann nicht mehr ausschließlich in p-Stellung tritt, sondern durch die mehr oder minder saure Bisulfatgruppe in die m-Stellung getrieben wird (vgl. auch S. 159). Durch die Azylierung wird aber der basische Charakter der Aminogruppe neutralisiert; infolgedessen findet wohl auch keine Anlagerung von Schwefelsäure unter Bisulfatbildung statt, und da die Azylaminogruppe einen mehr neutralen Charakter bewahrt, erfolgt die Nitrierung fast ausschließlich in p-Stellung.

Wenn man Anilin selbst nitriert, wobei es sich empfiehlt, zur Vermeidung der oben angedeuteten Nebenreaktionen, bei niederen Temperaturen zu arbeiten, und nitriert mit Salpeterschwefelsäure, so erhält man vorwiegend (> 50%) p-Nitranilin; daneben aber aus den eben angeführten Gründen auch in reichlichen Mengen (ca. 40%) m-Nitranilin und etwas (ca. 10%) o-Nitranilin. Die drei isomeren Nitroaniline lassen sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Basizität voneinander trennen; o-Nitranilin ist die schwächste, m-Nitranilin die stärkste Base. Monomethylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$, nitriert sich zu ca. 60%; Monoäthylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$, zu < 50%; Dimethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$, in viel H_2SO_4 zu 70% zu der entsprechenden m-Nitroverbindung, während aus dem letztgenannten tertiären Amin in Eisessig vorwiegend die isomere p-Verbindung erhalten wird.

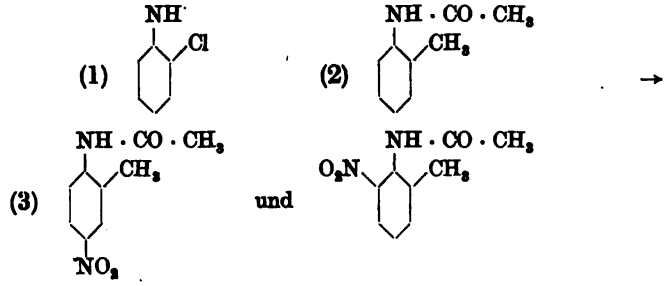
Nitriert man jedoch Anilin nicht als solches, sondern z. B. in Form seiner Azetylverbindung (1), dann erhält man selbst in schwefelsaurer Lösung über die entsprechende Azetylverbindung (2) ziemlich reines



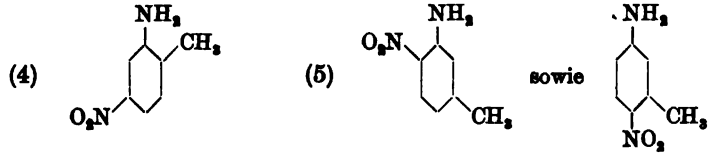
p-Nitranilin und nur wenig o-Verbindung, von der jedoch etwa 70% entstehen, falls man die Nitrierung in Eisessig ausführt. Das p-Nitroanilin hat eine außerordentlich große Bedeutung als Diazokomponente. Es wird in Hunderttausenden von Kilo jährlich erzeugt und ist früher wohl ausschließlich auf dem oben angedeuteten Wege dargestellt worden, indem man Anilin azetylierte, dann nitrierte und schließlich verseifte. Das ist natürlich ein Umweg, und man hat sich daher eifrig bemüht, es auf direktem Wege zu erhalten, was aber, wie oben bemerkt, eine Trennung von den nebenher gebildeten Isomeren, dem m- und o-Nitroanilin, erforderlich macht. Neuerdings wird p-Nitranilin wohl auch aus p-Nitrochlorbenzol mit Ammoniak erzeugt (siehe S. 84f.); bis zu welchem Betrage, läßt sich nicht sagen. Über das Verhalten der Derivate des Azetanilids ist folgendes zu bemerken:



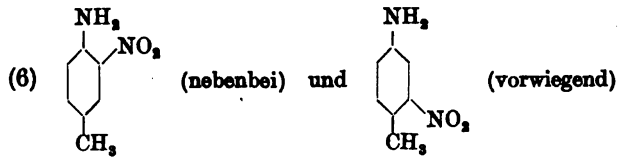
und verhält sich somit ähnlich wie o-Chloranilin (1) selbst. Azetyliertes o-Toluidin (2) nitriert sich mit rauchender HNO_3 in Eisessig zu (3),



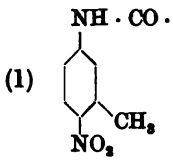
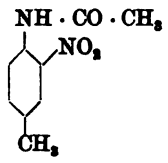
mit HNO_3 allein jedoch nur zur letztangeführten Verbindung, während o-Toluidin selbst mit Nitriergemisch zu (4), m-Toluidin zu (5) und

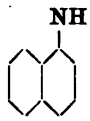
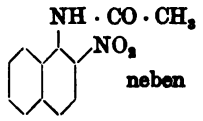
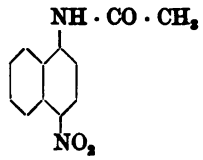


p-Toluidin schließlich zu den beiden Isomeren (6) nitriert wird. Werden m- und p-Toluidin vorher azetyliert, so erhält man die Nitro-

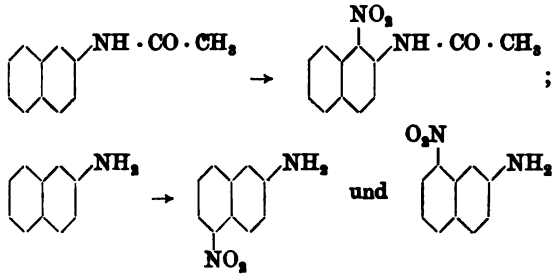


derivate (1). Über Nitrierungen von Aminen der Naphthalinreihe sei andeutungsweise (2) u. (3) angeführt:

(1)  bzw. 

(2)  → vorwiegend  neben 

Wie aus den angeführten Beispielen ersichtlich ist, kann bei der Nitrierung di- oder trisubstituierter Benzolabkömmlinge die neu eintretende Nitrogruppe widerstreitenden Einflüssen hinsichtlich der Platzanweisung unterworfen werden, und es ist in solchen Fällen meist nicht mit Sicherheit vorauszusehen, welcher der vorhandenen Sub-

(3) 

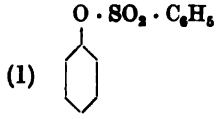
stituenten sich als der einflußreichste in dieser Hinsicht erweisen wird. Das führt, wie schon auf S. 74ff. ausgeführt, in der Regel zur Entstehung von mehreren Isomeren nebeneinander, falls nicht unter gewissen Umständen (Reaktionsbedingungen) der Einfluß eines Substituenten so stark überwiegt, daß die anderen völlig dagegen zurücktreten.

Ähnlich wie mit den aromatischen Aminen verhält es sich mit den Phenolen. Die Phenole an sich nitrieren sich, wie schon erwähnt, leicht, Phenol schon mit 20proz. HNO_3 in der Kälte; aber unter Umständen ist man genötigt, auch die Hydroxylgruppe der Phenole zu schützen, und das geschieht wie bei den Aminen dadurch, daß man in die Hydroxylgruppe einen geeigneten organischen Säurerest einführt:

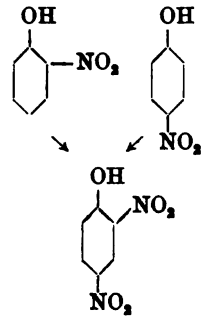
$$R \cdot OH + HO \cdot OC \cdot R' \xrightarrow[-H_2O]{} R \cdot O \cdot CO \cdot R'.$$

Was die Substitutionsregeln anlangt, so nitriert sich Phenol in o- und gleichzeitig in p-Stellung, und zwar etwa im Verhältnis 2:1,

während der Benzolsulfonsäureester des Phenols (1) sich angeblich fast nur in p-Stellung nitriert. Wenn man Phenol weiter nitriert, so geht sowohl das o- wie auch das p-Nitrophenol über in ein einheitliches 2, 4-Dinitrophenol (2), indem sich das o-Nitrophenol in 4-Stellung und das p-Nitrophenol in 2-Stellung nitriert. Nitriert man dieses Dinitro-



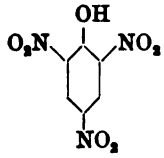
(1)



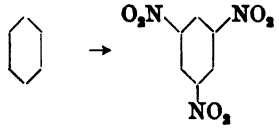
(2)

phenol nochmals, so erhält man ein Trinitrophenol, die Pikrinsäure[1]) (3). In diesem Falle erfolgt die Trinitrierung, infolge des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe verhältnismäßig leicht, während sich z. B. Benzol selbst viel schwieriger zum 1, 3, 5-Trinitrobenzol nitriert (4).

(3)

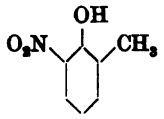


(4)

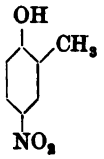


Aus o-Kresol erhält man die o- und p-Nitroverbindung (5), aus p-Kresol hingegen fast nur die o-Verbindung (6). Nitriert man aber

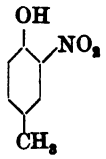
(5)



und

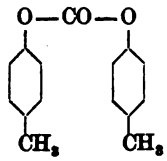


(6)

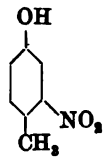


das p-Kresolkarbonat (7), so erhält man nach dem Verseifen die isomere Verbindung (8). In analoger Weise nitrieren sich die Ver-

(7)

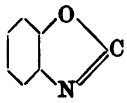
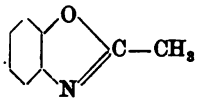
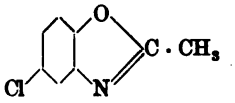


(8)



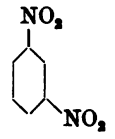
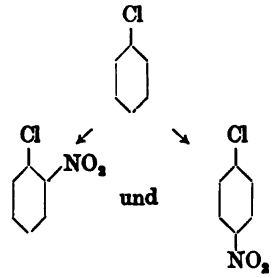
[1]) Die Pikrinsäure hat ihren Namen wegen ihres bitteren Geschmacks (pikrós = bitter).

bindungen (1) in m-Stellung zum Sauerstoff, also in p-Stellung zum Stickstoff.

(1)  ,  und 

Benzol ist gegen verdünnte Salpetersäure viel beständiger als Phenol, nitriert sich aber mittels der Nitriersäure (Salpeterschwefelsäure) immerhin noch ziemlich leicht zum Mononitrobenzol (2). Dieses hat als Ausgangsmaterial für Anilin, und somit neuerdings auch für Indigo, eine außerordentlich große Bedeutung erlangt. Es werden zurzeit jährlich einige Millionen Kilo Anilin allein zu diesem Zweck erzeugt, und die Nitrobenzolfabrikation hat dadurch einen starken Anstoß erhalten.

Läßt man 2 Mol. Salpetersäure in Form von Nitriersäure in der Wärme auf Benzol einwirken, so entsteht Dinitrobenzol, und zwar fast ausschließlich (> 90%) die m-Verbindung (3), indem die bereits im

(2) (3)  (4) 

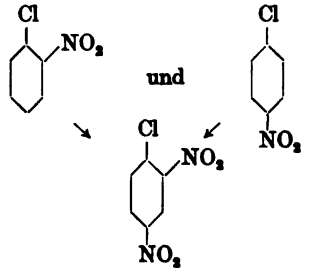
Benzolkern befindliche Nitrogruppe die zweite Nitrogruppe in die m-Stellung drängt. Daneben bilden sich, aber nur in geringen Mengen, p- und o-Dinitrobenzol. Also die OH- und die NH_2-Gruppe treiben die Nitrogruppe in die p- und o-Stellung, während die Nitrogruppe durch eine bereits im aromatischen Kern befindliche Nitro-, Karboxyl-, Aldehyd- oder Sulfogruppe (siehe unten) in die m-Stellung dirigiert wird[1]). Nitriert man das m-Dinitrobenzol weiter, so entsteht das 1, 3, 5-Trinitrobenzol, freilich, wie oben erwähnt, ziemlich schwierig und nur unter gesteigerten Reaktionsbedingungen, d. h. falls man starke Salpetersäure und rauchende Schwefelsäure bei etwa 120° anwendet.

Zum Chlor tritt die Nitrogruppe in die o- und p-Stellung, und zwar vorwiegend in die p-Stellung (4). Das p-Nitrochlorbenzol ist neuer-

[1]) Von A. Crum Brown und J. Gibson ist „zur Bestimmung, ob ein gegebenes Benzolmonoderivat ein Meta-Di-Derivat oder ein Gemisch des Ortho- und Paraderivates liefert", die Regel aufgestellt worden: „Wenn die Wasserstoffverbindung des Atoms oder Radikals, welches im Monoderivat in den Benzolkern getreten ist, nicht direkt, d. h. in einer Operation, zu der entsprechenden Hydroxylverbindung oxydiert werden kann" (wie z. B. Cl, Br, CH_3, NH_2, OH, CCl_3, $CH_2 \cdot COOH$), „so entstehen bei weiterer Substitution o, p-Derivate, im anderen Falle m-Derivate" (wie z. B. bei NO_2, COH, COOH, SO_3H, $CO \cdot CH_3$).

dings ein wichtiges Ausgangsmaterial geworden für p-Nitranilin (siehe S. 158) und außerdem für das 2, 4-Dinitrochlorbenzol. Wenn man in das Gemisch der beiden isomeren Mononitrochlorbenzole eine zweite Nitrogruppe einführt, so gehen beide Mononitrochlorbenzole in ein einheitliches 2, 4-Dinitrochlorbenzol über, indem sich das p-Nitrobenzol in der 2-Stellung und das o- in der 4-Stellung nitriert (1).

(1)

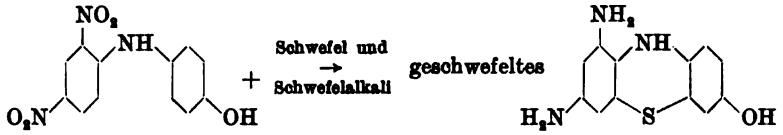


Das 2, 4-Dinitrochlorbenzol hat eine gewisse technische Bedeutung. In ihm ist das Chlor noch beweglicher wie in dem p- oder o-Mononitrochlorbenzol. Das Chlor ist im 2, 4-Dinitrochlorbenzol so beweglich, daß es sich leicht durch andere Reste austauschen läßt (siehe S. 84f.). Insbesondere findet eine Reaktion ausgedehnte Anwendung, nämlich die Einwirkung des Dinitrochlorbenzols auf Amine:

$$R \cdot NH_2 + Cl \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \rightarrow R \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 + HCl\,.$$

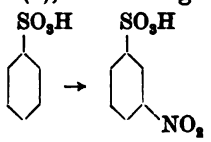
Vor allem sei hier erinnert an die Einwirkung des Dinitrochlorbenzols auf das p-Aminophenol. Man erhält dabei das sog. Dinitro-p-Oxydiphenylamin, welches als Ausgangsmaterial für wertvolle Schwefelfarbstoffe von technischer Wichtigkeit ist. Bei der Einwirkung von Schwefel und Schwefelalkali auf jene Nitroverbindung findet eine Reduktion der Nitrogruppen und gleichzeitig, unter Thiazinbildung, der Eintritt von Schwefel in o-Stellung zum Stickstoff statt. Man erhält dadurch einen Farbstoff, der das Schweflungsprodukt eines Diaminooxythiazins darstellt (2).

(2)



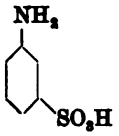
Betrachten wir nunmehr das Verhalten der Sulfonsäuren bei der Nitrierung. Bei der Nitrierung der Benzolmonosulfonsäure tritt die Nitrogruppe zur Sulfogruppe fast ausschließlich in die m-Stellung, es entsteht also neben geringen Mengen der o- und p-Verbindung die m-Nitrobenzolmonosulfonsäure (3), das Ausgangsmaterial für die sog.

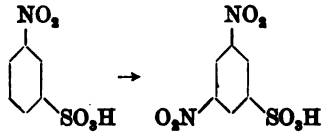
(3)



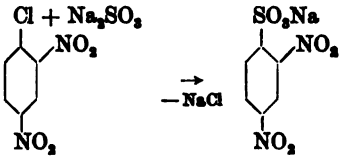
Metanilsäure (1). Da auch die Sulfogruppe zu einer bereits vorhandenen Nitrogruppe in die m-Stellung tritt (siehe S. 96), so läßt sich die m-Nitrobenzolsulfonsäure erhalten sowohl durch Nitrierung der Benzolsulfonsäure, als auch durch Sulfonierung des Nitrobenzols. Es fragt sich, welcher Weg der bessere ist. Für die Technik erscheint es zweckmäßig, erst zu sulfonieren und dann zu nitrieren, hauptsächlich deshalb, weil die Nitrierung der Sulfonsäure glatter verläuft als die Sulfonierung des Nitrobenzols.

Würde man die m-Mononitrobenzolsulfonsäure weiter nitrieren, so würde man eine Dinitrobenzolsulfonsäure erhalten, wozu es übrigens der Anwendung verschärfter Bedingungen bedarf, da diese Nitrierung ziemlich schwierig erfolgt. Hier kann die Stellung der zweiten Nitrogruppe nicht zweifelhaft sein; sowohl die erste Nitrogruppe als auch die Sulfogruppe, beide treiben die zweite Nitrogruppe in die m-Stellung (2). Es entsteht also eine Dinitrobenzolsulfonsäure mit den Stel-

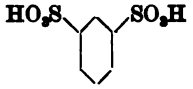
(1) 

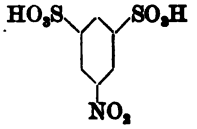
(2) 

lungen 1, 3 und 5, während man z. B. durch die Einwirkung von Sulfit auf Dinitrochlorbenzol eine isomere Dinitrobenzolsulfonsäure 1, 2, 4 erhält, bei der die beiden Nitrogruppen in m-Stellung zueinander, aber in o- und p-Stellung zur Sulfogruppe stehen (3).

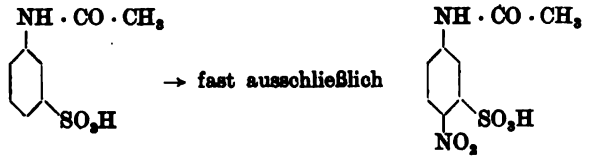
(3) 

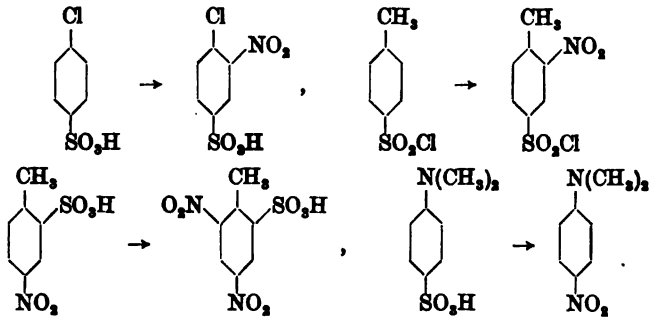
Die Benzol-m-Disulfonsäure (4) nitriert sich, wie zu erwarten, ganz vorwiegend zur symmetrischen Nitrobenzoldisulfonsäure (5); nebenher

(4) 

(5) 

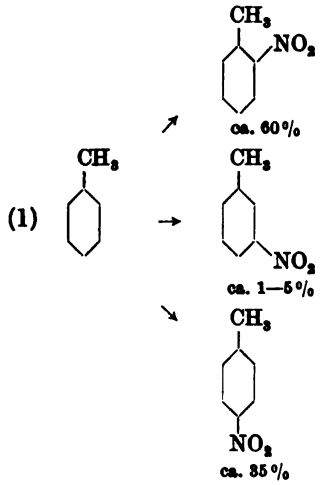
entsteht etwas 1, 3, 4-Säure. Das Verhalten einiger weiterer Sulfonsäuren bei der Nitrierung ist aus folgenden Symbolen ersichtlich:





(also im letzten Beispiel Verdrängung der Sulfogruppe!).

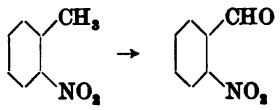
Wie verhält sich nun die Salpetersäure, wenn es sich um die Nitrierung aromatischer Kerne handelt, in denen Alkylgruppen enthalten sind? Wie verhält sich die Salpetersäure vor allem z. B. bei der Nitrierung des wichtigen Toluols? Bei der Nitrierung des Toluols mittels Nitriersäure entstehen zwei isomere Mononitrotoluole; und zwar erhält man vorwiegend die o-Verbindung, in geringerer Menge die p-Verbindung, und in ganz geringen Mengen (1—2%) entsteht auch die m-Verbindung (1).



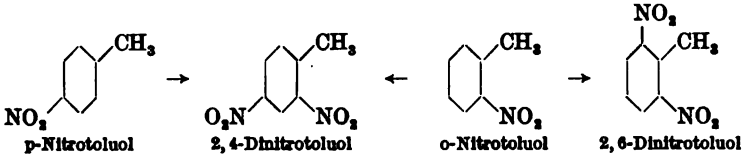
Arbeitet man bei sehr niedrigen Temperaturen (—50°), so wird der Gehalt des Nitrierungsgemisches an p-Nitrotoluol erhöht bis zu 70 und 80%. Auch bei der Nitrierung mit starker HNO_3 verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des p-Nitrotoluols. Das wertvollste dieser drei Produkte ist dasjenige, welches bei der gewöhnlichen Nitrierung in geringerer Menge entsteht, nämlich die p-Verbindung, wie sich aus dem Preis der isomeren Toluidine ergibt.

Getrennt werden die Reaktionsprodukte schon unmittelbar nach der Nitrierung, vor ihrer Überführung in die Aminobasen. Das p-Nitro-

toluol hat, abgesehen von dem Siedepunktsunterschied, einen viel höheren Schmelzpunkt als das o-Nitrotoluol und läßt sich auf Grund dieser Eigenschaften ohne Schwierigkeit trennen. Das o-Nitrotoluol hat lange Zeit hindurch eine sehr wichtige Rolle gespielt bei den Versuchen zur Darstellung des synthetischen Indigos. Es ist zwar gelungen, aus dem o-Nitrotoluol durch Oxydation, die auf verschiedenen Wegen bewerkstelligt werden kann (siehe Indigo), o-Nitrobenzaldehyd zu erzeugen (1),

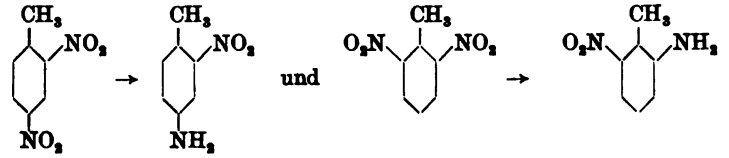
(1) 

und es ist sehr viel Mühe und Fleiß Jahrzehnte hindurch auf diese Aufgabe verwendet worden. Aber ein ganz glattes und dabei billiges Verfahren hat man, ausgehend vom o-Nitrotoluol, bisher nicht gefunden. Aus diesem Grunde hat der o-Nitrobenzaldehyd gegenwärtig einiges von seiner Bedeutung verloren. Die beiden isomeren Verbindungen, das o- und das p-Nitrotoluol, gehen bei der weiteren Nitrierung in dasselbe 2, 4-Dinitrotoluol über, wobei allerdings nicht zu vergessen ist, daß aus dem o-Nitrotoluol neben dem 2, 4-Dinitrotoluol, das aus dem p-Nitrotoluol ausschließlich entsteht, noch ein isomeres Nitrotoluol von der Konstitution 2, 6, wenn auch in wesentlich geringerer Menge, erhalten wird (2).

(2) 

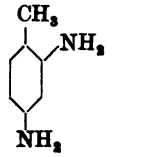
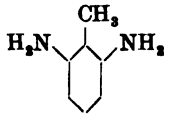
Das 2, 6-Dinitrotoluol läßt sich auf Grund seines abweichenden physikalischen Verhaltens (es besitzt einen niedrigen Schmelzpunkt) als Öl von dem Isomeren abtrennen.

Zur Darstellung des 1, 2, 4-Dinitrotoluols kann man auch ausgehen vom Toluol. Es entsteht dann, unmittelbar über die beiden Mononitrotoluole 1, 2 und 1, 4 hinweg, das 1, 2, 4-Dinitrotoluol neben geringen

(3) 

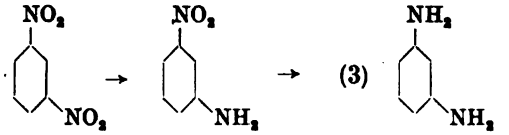
Mengen des isomeren 1, 2, 6-Derivates. Die Dinitrotoluole finden als solche keine unmittelbare Verwendung. Sie lassen sich jedoch reduzieren, entweder zu den entsprechenden Nitrotoluidinen (3), oder zu

den entsprechenden Diaminotoluolen, den sog. m-Toluylendiaminen (1), von denen das 1, 2, 4-Toluylendiamin das bei weitem wichtigere ist, während das Nebenprodukt (1, 2, 6) nur gelegentlich Verwendung findet.

(1)  und 

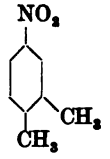
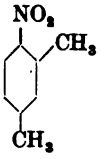
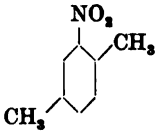
1, 2, 4-Toluylendiamin 1, 2, 6-Toluylendiamin

Auch das m-Dinitrobenzol wird nicht unmittelbar als solches verwendet, sondern es wird entweder teilweise reduziert zum m-Nitroanilin (2), oder es werden beide Nitrogruppen reduziert, und man erhält alsdann das technisch wichtige m-Phenylendiamin (3), das als Azo-

(2)  (3)

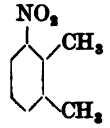
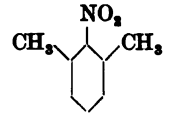
komponente besonders in neuerer Zeit große Bedeutung erlangt hat. Das m-Nitranilin, das bereits als Nebenprodukt bei der Nitrierung des Anilins Erwähnung fand (siehe S. 157), kann auf die eben angegebene Weise, durch partielle Reduktion des m-Dinitrobenzols, leicht und unabhängig vom p-Nitranilin in ziemlich einheitlicher Form gewonnen werden, und zwar erfolgt die Reduktion zweckmäßig durch Schwefelammonium. Das m-Nitranilin findet als Diazokomponente ähnlich wie das p-Nitranilin, allerdings bei weitem nicht in dem gleichen Umfange, Verwendung.

Was die Nitrierung der Xylole anlangt, so nitriert sich das o-Xylol mit starker HNO_3 vorwiegend zum 1-Nitro-3, 4-, das m-Xylol vorwiegend zum 1-Nitro-2, 4- und das p-Xylol zum 1-Nitro-2, 5-Xylol:

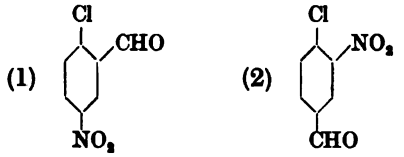
(4)  (5)  (6) 

Neben (4) entsteht das Isomere (7) und neben (5) das Isomere (8).

Ganz analog dem Toluol verhält sich das Benzylchlorid, das sich in o- und p-Stellung, kaum aber in m-Stellung nitriert. Wesentlich anders gestaltet sich die Nitrierung derjenigen Toluolabkömmlinge, in denen die Methylgruppe durch — COH und — COOH ersetzt ist,

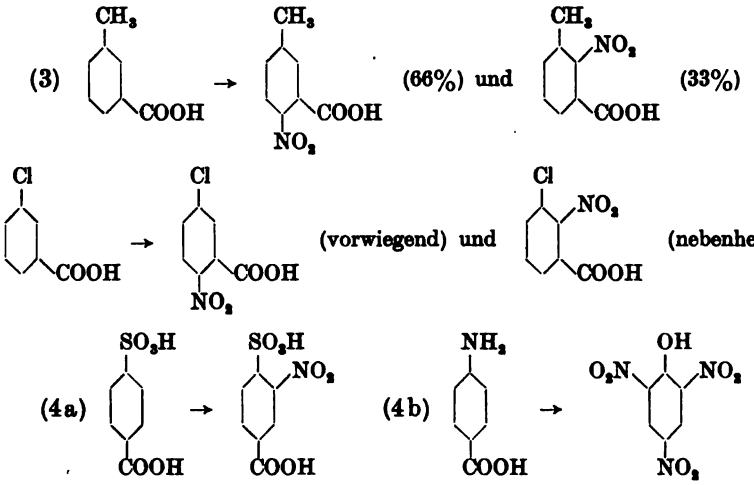
(7)  (8) 

also der aromatischen Aldehyde und Carbonsäuren. Die Nitrogruppe tritt bei Benzaldehyd zu 80% in die m-, zu etwa 20% in die o-Stellung; p-Nitrobenzaldehyd bildet sich, falls man in konzentrierter H_2SO_4 bei niedriger Temperatur nitriert, fast gar nicht. In analoger Weise erhält man aus o-Chlorbenzaldehyd die Verbindung (1) und aus p-Chlorbenzaldehyd die Verbindung (2), wobei zu bemerken ist, daß



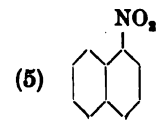
die letzterwähnte Nitrierung erheblich schwieriger vonstatten geht, so daß bei Verwendung eines Gemisches von o- und p-Chlorbenzaldehyd die Nitrierung sich auf die o-Verbindung beschränken läßt.

Benzoesäure nitriert sich zu 65—75% in m-, zu 14—30% in o- und zu 5—6% in p-Stellung. Über das Verhalten der Benzoesäurederivate mögen folgende Andeutungen genügen (3); ferner (4a u. b), letzteres bei Anwendung überschüssiger Salpetersäure.

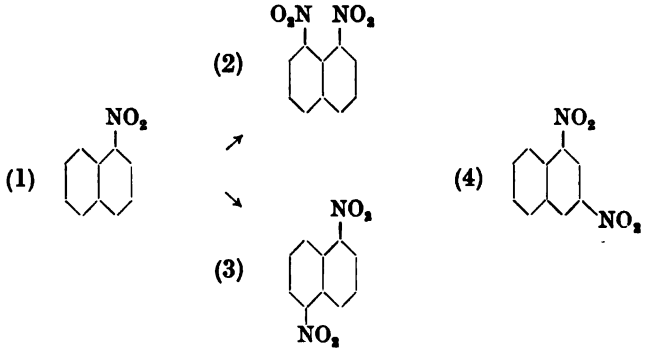


Über Nitrierungen auf dem Gebiete des Naphthalins ist bereits bei Gelegenheit der Darstellung der Naphthylaminsulfonsäuren das Wichtigste mitgeteilt worden. Ergänzend sei hier noch folgendes bemerkt:

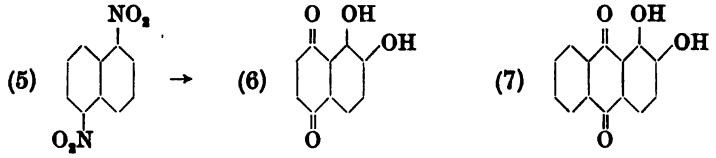
Naphthalin nitriert sich ziemlich leicht, und zwar fast ausschließlich zu α-Mononitronaphthalin (5), während die Sulfonierung bekanntlich



zu zwei isomeren Verbindungen, der α- und β-Monosulfonsäure, führt. Wenn man α-Nitronaphthalin (1) weiter nitriert, so entstehen zwei isomere Dinitronaphthaline, das 1, 8-Dinitronaphthalin (2) und das 1, 5-Dinitronaphthalin (3), und zwar entstehen von ersterem etwa zwei Drittel, von letzterem ein Drittel; nebenbei scheinen sich auch geringe Mengen von 1, 3-Dinitronaphthalin (4) zu bilden. Das Verhältnis, in dem die beiden Dinitronaphthaline (2) u. (3) entstehen, ist übrigens bis zu einem gewissen Grade abhängig von den Reaktionsbedingungen.



Das 1, 5-Dinitronaphthalin ist ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Darstellung des Naphthazarins. Dieser Farbstoff wird zweckmäßig gewonnen durch die Einwirkung von Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, auf 1, 5-Dinitronaphthalin, gelöst in konzentrierter Schwefelsäure. Es entsteht hierbei als Endprodukt der Reaktionen das 1, 2-Dioxynaphtho-5, 8-Chinon (6), Naphthazarin oder Alizarinschwarz genannt, ein Beizenfarbstoff, der seinen Namen hat wegen seiner an das Alizarinrot (7) erinnernden Konstitution und Färbeeigenschaften. (Näheres siehe S. 332f.).

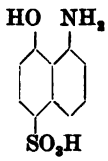


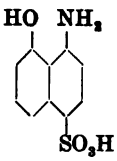
Man kann die beiden isomeren Dinitronaphthaline 1, 5 und 1, 8 auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit voneinander trennen. 1, 5 ist im allgemeinen schwerer löslich, und daher läßt sich das 1, 8 ziemlich vollkommen entfernen. Das 1, 8-Dinitronaphthalin war früher ein schwer verwendbares Nebenprodukt. Man hat infolgedessen versucht, das 1, 8- ebenso wie das 1, 5-Dinitronaphthalin zur Darstellung von Naphthazarin zu verwenden, was theoretisch nicht unmöglich erscheint. Inwieweit die Reaktion sich technisch durchführen läßt, ist nicht bekannt. Jedenfalls besteht kein Grund, weshalb nicht beide Dinitrokörper zu einem einheitlichen Alizarinschwarz führen sollten, vermöge eines

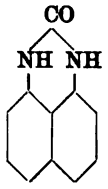
zwar im einzelnen abweichenden, aber doch im wesentlichen analogen Reaktionsverlaufes (siehe S. 333).

Man hat versucht, das abfallende 1, 8-Dinitronaphthalin auch noch auf andere Weise zu verwerten. Man hat es z. B. mit Sulfiten reduziert in Gegenwart von Alkali, Glukose und anderen Reduktionsmitteln, und dabei violette bis blaue Farbstoffe erhalten, die aber technisch ohne sonderlichen Wert zu sein scheinen.

Wohl die einzige Verwendung, die das 1, 8-Dinitronaphthalin zurzeit findet, beruht auf der Reduktion zu 1, 8-Naphthylendiamin, das nach verschiedenen Richtungen benutzt werden kann. U. a. entsteht beim Sulfonieren des 1, 8-Naphthylendiamins mit Monohydrat unter geeigneten Bedingungen ziemlich glatt die 1, 8-Naphthylendiamin-4(= 5)-Monosulfonsäure (siehe S. 140), und diese läßt sich durch die sog. Sulfitreaktion (siehe S. 189ff.) überführen in die 1, 8, 5-Aminonaphtholsulfonsäure (1). Es ist ferner möglich, von derselben Diaminosäure ausgehend, dadurch daß man die Aminogruppe in der 1-Stellung festlegt (z. B. durch Azeton), die isomere 1, 8, 4-Aminonaphtholsulfon-

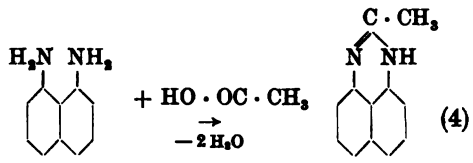
(1) 

(2) 

(3) 

säure (2) zu erhalten. Beide Säuren sind ziemlich wichtige Periaminonaphtholsulfonsäuren, welche vor allem für die Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen für Wolle in Betracht kommen. (Über die Darstellung der Naphthylendiaminsulfonsäure auf einem etwas anderen Wege siehe S. 140).

Eine andere Verwendung, die neuerdings vorgeschlagen wurde, beruht auf der Überführung des 1, 8-Naphthylendiamins in die sog. Perimidine. So entsteht z. B. mit Phosgen ein zyklischer Harnstoff (3), das einfachste Perimidin; wie denn überhaupt die beiden periständigen Aminogruppen des 1, 8-Diamins die Entstehung zyklischer Verbindungen

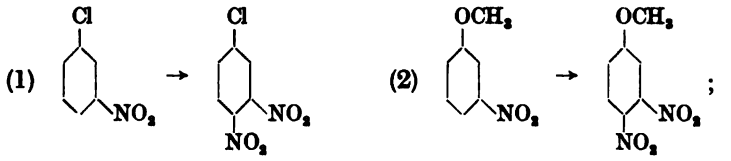


(4)

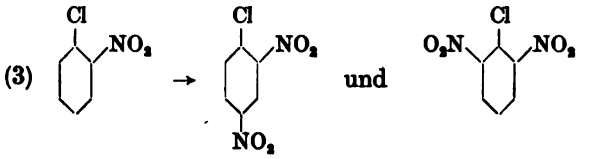
sehr erleichtern. Mit Karbonsäuren (z. B. Essigsäure) bilden sich unter Austritt von 2 Mol. Wasser amidinartige Körper (4). Diese zyklischen Derivate sind als Komponenten zur Darstellung von indophenolartigen Farbstoffen in Aussicht genommen.

Die Reduktion des 1, 8-Dinitronaphthalins verläuft auf dem gewöhnlichen Wege, z. B. durch Reduktion mit Eisen, Zink u. dgl., durchaus nicht glatt und ist daher eine technisch nicht ohne weiteres zu lösende Aufgabe, während die Reduktion des α-Mononitronaphthalins zum α-Naphthylamin sich leicht vollzieht und im großen Maßstabe zur Ausführung gelangt.

Zum Schluß noch einige Beispiele von Nitrierungen disubstituierter Benzolabkömmlinge, in denen die Substituenten einen widerstreitenden Einfluß auf den Eintritt der Nitrogruppe ausüben (siehe S. 159):



es überwiegt der Einfluß des Chlors! bei (1), es überwiegt der Einfluß der Methoxylgruppe! bei (2). Bei der Nitrierung des o-Chlornitrobenzols



hingegen (3) unterstützen sich die beiden Substituenten bei der Orientierung der neu eintretenden Nitrogruppe.

Über die Nitrosierung sei kurz nachstehendes ausgeführt: Es ist bemerkenswert, daß, während Salpetersäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe ziemlich leicht einwirkt, Salpetrige Säure die aromatischen Kohlenwasserstoffe ohne auxochrome Gruppen, also ohne OH- oder NH_2- oder Alkylido- oder Arylidogruppen nur sehr schwer angreift. Es lassen sich also Nitrosokohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe nicht auf analogem Wege gewinnen wie die entsprechenden Nitroverbindungen. Die Gleichung:

$$R \cdot H + HNO_2 \rightarrow R \cdot NO + H_2O$$

ist unter den obengenannten Voraussetzungen durchaus nicht so leicht zu verwirklichen wie die Gleichung:

$$R \cdot H + HNO_3 \rightarrow R \cdot NO_2 + H_2O\,.$$

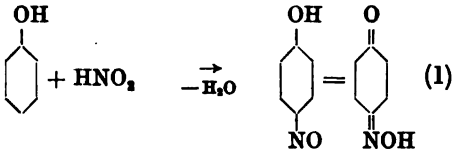
Wenn man also in aromatische Körper, welche keine auxochromen Gruppen enthalten, eine Nitrosogruppe einführen will, ist man in der Regel gezwungen, Umwege einzuschlagen; z. B. erhält man derartige Nitrosoverbindungen, wenn man ausgeht von aromatischen Hydroxylaminen. $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ ist das sog. β-Phenylhydroxylamin (das α-Phenylhydroxylamin besitzt die Konstitution $C_6H_5 \cdot O \cdot NH_2$) und

gibt bei der Oxydation, z. B. mit Bichromat (Chromsäure), das Nitrosobenzol:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot OH + O \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5 \cdot NO .$$

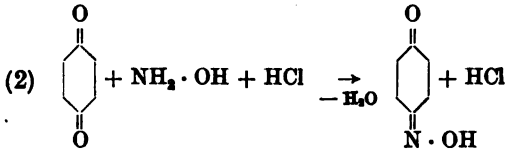
Es ist in festem Zustand nahezu farblos, im geschmolzenen hingegen eine schwach grünliche Verbindung. In analoger Weise lassen sich andere Nitrosoverbindungen der aromatischen Reihe gewinnen.

Erheblich leichter reagiert Salpetrige Säure, wenn auxochrome Gruppen im aromatischen Kern vorhanden sind. So entsteht z. B. aus Phenol durch Salpetrige Säure sehr leicht das p-Nitrosophenol, dessen Konstitution gleichzeitig einem Chinonmonooxim entspricht (1). Man kann



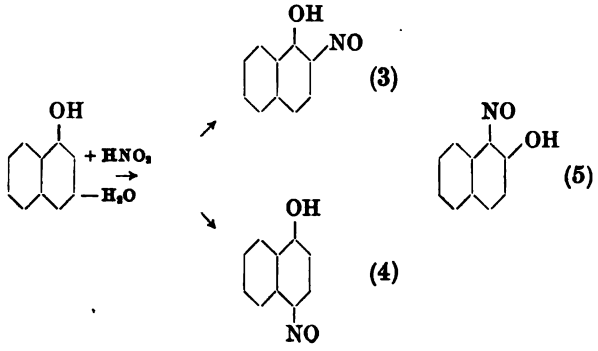
(1)

es auch erhalten dadurch, daß man ausgeht vom Chinon (2) selbst und dieses kondensiert mit Hydroxylaminchlorhydrat. Also ebenso wie

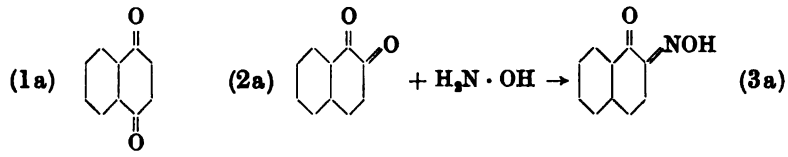


ein Keton mit Hydroxylamin sich kondensiert zu einem Ketoxim, z. B. Azeton zu Azetoxim, so kondensiert sich auch das CO des Benzolkerns im Chinon mit Hydroxylamin in Gegenwart von Salzsäure zum Benzochinonmonooxim, das identisch ist mit dem p-Nitrosophenol. Als Komponente wertvoller Küpenfarbstoffe (Hydronblau-Marken) aus Karbazol hat das p-Nitrosophenol in neuester Zeit eine gewisse technische Bedeutung erlangt.

Ähnlich wie das einfachste Benzochinon verhalten sich auch die Homologen. Was die Naphthole anlangt, so gibt das α-Naphthol 2 Isomere, eine o- und eine p-Nitrosoverbindung (3 und 4), während das β-Naphthol nur eine o-Nitrosoverbindung (5) zu liefern vermag.



Ebenso wie man in der Benzolreihe die Chinonmonoxime auf zweierlei Weise erhalten kann (siehe oben), so ist es auch bei den Naphtholen der Fall. Es kann durch die Kondensation von Hydroxylaminchlorhydrat mit α-Naphthochinon (1a) nur eine Verbindung (4) entstehen.



Bei der Kondensation mit β-Naphthochinon (2a) sind jedoch zwei Fälle möglich (3 und 5). Angeblich entsteht das β-Oxim (3a) bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf β-Naphthochinon, was jedoch zweifelhaft erscheint. Dieses Monoxim ist identisch mit dem einen (3) der beiden Nitrosonaphthole, welche bei der Nitrosierung des α-Naphthols entstehen.

Was die Nitrosierung der Phenole anlangt, so verläuft sie, wie erwähnt, ziemlich glatt bei der Einwirkung von Nitrit und Mineralsäure oder Essigsäure auf das entsprechende Phenol. Es ist aber technisch bemerkenswert, daß die Nitrosierung in einzelnen Fällen, z. B. beim β-Naphthol, glatter verläuft, wenn man nicht nitrosiert mit Nitrit und Säure, sondern wenn man sich zur Nitrosierung der Nitrite der Schwermetalle in Abwesenheit von Säuren bedient, also β-Naphthol z. B. mit Zinknitrit oder mit Natriumnitrit + Chlorzink nitrosiert. Das Zinknitrit wirkt nitrosierend, ohne daß Säure zugegen ist. Man kann zur Erklärung dieser Erscheinung annehmen, daß Zinknitrit, wenn auch zunächst nur in geringem Grade, eine Art Hydrolyse erleidet:

$$Zn(NO_2)_2 + 2\,H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2\,HNO_2\,.$$

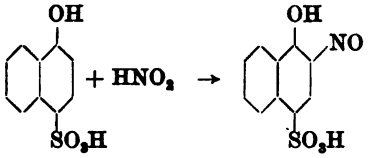
Die dadurch freiwerdende Salpetrige Säure wird durch das β-Naphthol zu Nitroso-β-Naphthol gebunden, also aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt; sie verschwindet, und infolgedessen geht das gesamte Zinknitrit nach und nach in Zinkhydrat + Salpetrige Säure über. Das Gleichgewicht wird also fortwährend gestört dadurch, daß die Salpetrige Säure infolge des sekundären Prozesses der Nitrosierung entfernt wird. Dieser Prozeß der Nitrosierung ist aber nicht umkehrbar. Die Reaktion verläuft demnach eindeutig und ziemlich quantitativ entsprechend dem Schema:

$$Zn(NO_2)_2 + 2\,C_{10}H_7 \cdot OH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2\,C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix}\,.$$

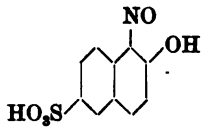
(Über die Einwirkung von Schwefliger Säure auf Nitroso-β-Naphthol und die Bildung der 1, 2-Aminonaphthol-4-Sulfonsäure siehe S. 145.)

Der Prozeß der Nitrosierung von Naphtholen läßt sich auch ausdehnen auf die Naphtholsulfonsäuren. Es bildet sich z. B. aus der

1, 4-Naphtholsulfonsäure die 2-Nitroso-1, 4-Naphtholsulfonsäure (1), und andererseits erhält man, wenn man die 2, 6-Naphtholsulfonsäure anwendet, durch Nitrosierung die 1-Nitroso-Schäffer-Säure (2), deren Eisensalze als grüne Beizenfarbstoffe für Wolle Verwendung finden. Diese Nitrosoverbindungen, welche auch als Chinonoximsulfonsäuren aufgefaßt



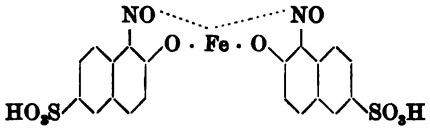
(1)



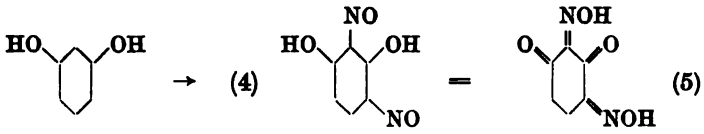
(2)

werden können, sind ausgesprochene Beizenfarbstoffe. Die Konstitution des eben erwähnten Eisensalzes ist zwar nicht mit vollkommener Sicherheit bekannt, dürfte jedoch, auf Grund der Ergebnisse der neueren Forschung, etwa der Formel (3) entsprechen.

(3)

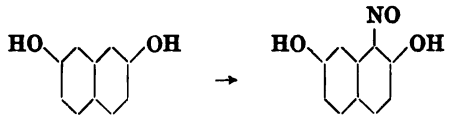


Läßt man Salpetrige Säure auf Resorzin einwirken, so treten mit großer Leichtigkeit zwei Nitrosogruppen ein und man erhält das Dinitrosoresorzin von der Stellung 1, 3, 2, 4 (4), das auch aufgefaßt



(5)

werden kann als ein Bis-Chinonoxim (5). Auffällig ist, daß das 2, 7-Dioxynaphthalin anscheinend sich nur einmal nitrosiert (6). Man könnte erwarten, wenn die beiden Auxochrome des Resorzins den Eintritt von 2 Nitrosogruppen gestatten, müßte das gleiche beim 2, 7-Dioxynaphthalin der Fall sein; das scheint aber tatsächlich nicht zuzutreffen.



(6)

Ebenso wie die Nitroso-Schäffer-Säure sind auch das Dinitrosoresorzin und das Nitrosodioxynaphthalin, entsprechend ihrem Charakter als o-Chinonoxime, Beizenfarbstoffe (siehe S. 349).

Was die Darstellung von Nitroverbindungen auf einem anderen Wege als dem der gewöhnlichen Nitrierung anlangt, so sei zunächst auf eine Reaktion hingewiesen, die zwar unmittelbares praktisches Interesse kaum besitzt, aber in theoretischer Beziehung bemerkenswert ist, da sie vielleicht einiges Licht wirft auf die Vorgänge, die bei der

Nitrierung aromatischer Amine sich abspielen. Wenn man eine Diazoverbindung $R \cdot N_2 \cdot OH$ (in Form ihres Hydrates) oxydiert, so erhält man eine um 1 Atom Sauerstoff reichere Verbindung von der Konstitutionsformel $R \cdot N_2 \cdot OOH$. Es ist wohl anzunehmen, daß der Sauerstoff zunächst vom dreiwertigen Stickstoff aufgenommen wird, derart, daß das Diazoniumhydrat (1) übergeht in die Verbindung (2). Nun findet ein Vorgang statt, dem wir häufiger in der organischen Chemie begegnen: Schreibt man das Oxydationsprodukt nach der Formel (3), so läßt

(1) $R-\overset{OH}{\overset{|}{N}}\equiv N$ (2) $R-\overset{OH}{\overset{|}{N}}-N=O$ (3) $R-\overset{HO}{\overset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{N}}$

sich folgendes annehmen: Es verschwinden in dieser Formel zwei senkrechte Bindungen, und es entstehen zwei neue wagrechte. Die Verbindung (4) geht durch diesen Bindungswechsel über in die isomere

(4) $C_6H_5-\overset{HO}{\overset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{N}} \rightarrow C_6H_5-\overset{HO-O}{\overset{|}{N}}=N$ (5)

Verbindung (5). In analoger Weise kann z. B. das Phenylnitromethan von der Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ (6) sich isomerisieren zu einer ψ-Säure

(6) $C_6H_5 \cdot \overset{H}{\overset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{N}}=O \rightarrow C_6H_5 \cdot CH=\overset{H-O}{\overset{|}{N}}=O$ (7)

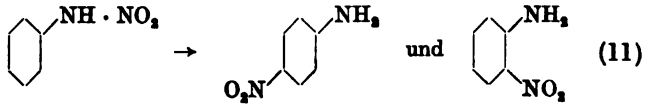
von der Formel $C_6H_5 \cdot CH \cdot NO_2H$ (7). Das Natronsalz des Phenylnitromethans z. B. würde man aufzufassen haben als konstituiert nach der Formel:

$$C_6H_5 \cdot CH=\overset{Na-O}{\overset{|}{N}}=O \quad \text{oder} \quad C_6H_5 \cdot CH=NOONa.$$

Wenn man diese Formel vergleicht mit der des Oxydationsproduktes $C_6H_5 \cdot N=NOOH$, so bemerkt man einen vollkommenen Parallelismus. Beachtenswert ist, daß diese Verbindung, vielleicht nach ihrer Isomerisierung zu dem Körper $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ (9),

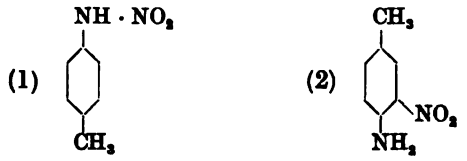
(8) $C_6H_5 \cdot N=\overset{H-O}{\overset{|}{N}}=O \rightarrow C_6H_5 \cdot \overset{H}{\overset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{N}}=O$ (9)

leicht eine Umlagerung erfährt, indem nämlich die hierdurch neu entstandene Nitrogruppe, welche entsprechend der Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$

(10)  (11)

(10) am Stickstoff hängt, in den Kern wandert. Man erhält dadurch kernnitriertes Anilin, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (11). In analoger Weise entsteht aus p-Toluidin über die Diazoniumverbindung eine homologe Diazo-

benzolsäure (1) und aus dieser durch Umlagerung das Nitro-p-Toluidin (2). Diese Tatsachen lassen vermuten, daß auch bei der üblichen Nitrierung



des Anilins zunächst die Nitrogruppe an den Stickstoff tritt, entsprechend dem Schema:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \overset{+HONO_2}{\underset{-H_2O}{\rightleftarrows}} C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2,$$

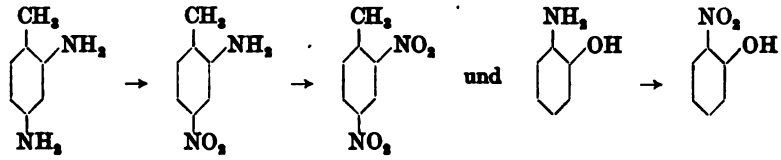
und daß dann erst die bekannte Wanderung vom Stickstoff in den Kern stattfindet (siehe auch Sulfaminsäuren, siehe S. 143f.).

In Kürze noch einige Worte über zwei Reaktionen zur Darstellung von Nitroverbindungen, die allerdings technisch weniger wichtig sind.

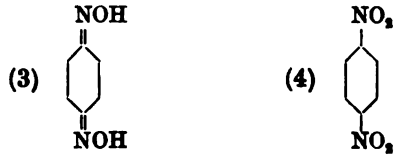
Der Prozeß der Überführung von $R \cdot NO_2$ in $R \cdot NH_2$ durch Reduktion ist in gewissem Sinne umkehrbar, entsprechend dem Schema:

$$R \cdot NH_2 \overset{+3O-H_2O}{\underset{+3H_2-2H_2O}{\rightleftarrows}} R \cdot NO_2.$$

Durch Oxydation läßt sich demnach ein Amin unter gewissen Bedingungen wieder überführen in eine Nitroverbindung. Der erstgenannte Prozeß, die Reduktion, verläuft in der Regel glatt, während die Oxydation weniger glatt vonstatten geht. Als Beispiele für derartige Oxydationen (mittels Natriumsuperoxyd, Na_2O_2) seien angeführt:



Anilin selbst läßt sich mittels der Sulfomonopersäure, HSO_4, in Nitrobenzol überführen; ferner ist noch bemerkenswert die Oxydation des Benzochinondioxims (3) zu p-Dinitrobenzol (4).



Ein anderer Weg zur Überführung von Aminen in Nitroverbindungen besteht in folgendem: Man führt das Amin mittels Nitrit und Salz-

säure über in das Diazoniumchlorid; dieses setzt sich um mit Natriumnitrit zum Diazoniumnitrit und geht dann über, beim Erhitzen in Gegenwart von Kupfersalzen, in das Nitroderivat unter Abspaltung von Stickstoff:

$$R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot N_2 \cdot Cl \rightarrow R \cdot N_2 \cdot NO_2 \text{ gleich } \begin{matrix} R \\ O_2N \end{matrix}\!\!>\!N \equiv N \rightarrow \begin{matrix} R \\ | \\ O_2N \end{matrix} + N \equiv N.$$

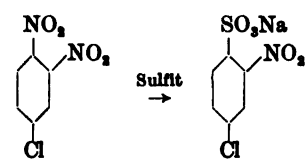
Auch diese Reaktion ist leicht verständlich. Sie ist vollkommen analog der Überführung der Diazoniumhalogenide in die Halogenkohlenwasserstoffe.

Was die Umwandlungen der Nitroverbindungen anlangt, so seien zunächst einige weniger wichtige Reaktionen angeführt:

1. Der Ersatz von Nitrogruppen durch Sulfogruppen:

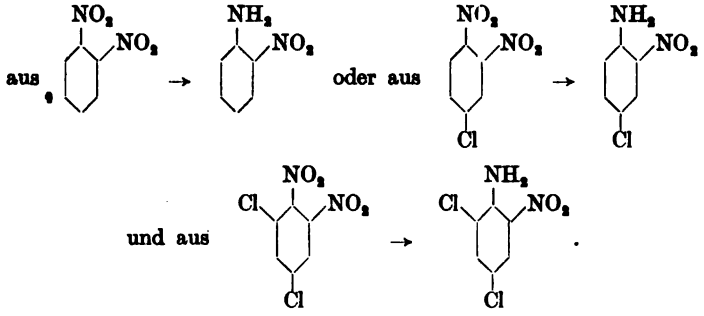
$$R \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot SO_3H,$$

z. B. (1) (siehe S. 145). Hiervon wird auf dem Gebiete der Anthrachinonabkömmlinge noch ausführlicher die Rede sein. Wir haben

(1) 

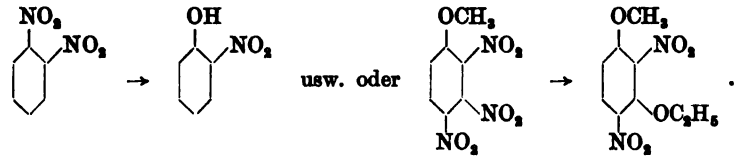
bisher die Umkehrung jener Reaktion, nämlich den Ersatz von Sulfo- durch Nitrogruppen kennen gelernt (siehe z. B. die Nitrierung der 1, 4-Naphtholsulfonsäure, S. 154).

2. In der Anthrachinonreihe werden wir den Ersatz von Nitrogruppen durch Amino-, Alkylido- und Arylidogruppen kennen lernen: $R \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot NH \cdot R'$; aber auch bei Benzolderivaten ist diese Reaktion in gewissen Fällen möglich; z. B. bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak erhält man:

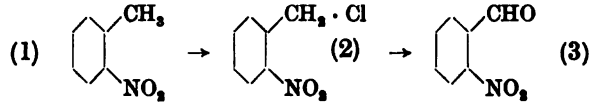


Wendet man in den angeführten Fällen statt Ammoniak alkoholisches Alkali an, so wird die Nitrogruppe durch die OH-Gruppe ersetzt, und

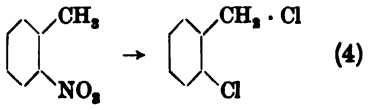
man erhält die entsprechenden substituierten Phenole oder Phenoläther, wie z. B.:



3. Eine andere hier noch zu erwähnende Reaktion ist der Ersatz einer Nitrogruppe durch Halogene, insbesondere Chlor. Diese Reaktion ist deshalb von Interesse, weil sie sich bei Halogenisierungen vielfach in unerwünschter Weise als störend erwiesen hat, z. B. bei dem Versuch, das o-Nitrotoluol (1) überzuführen in das o-Nitrobenzylchlorid (2) behufs Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd (3) (siehe Indigo). Es wird also bei

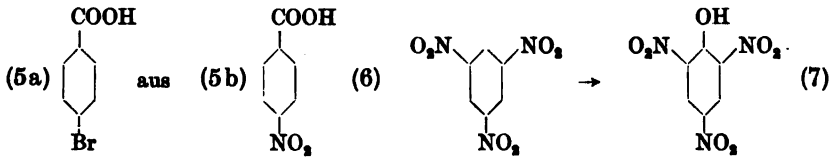


der Chlorierung des o-Nitrotoluols nicht nur ein Wasserstoff der Methylgruppe durch Chlor ersetzt, sondern sehr leicht wird auch die Nitrogruppe aus der o-Stellung verdrängt, und es entsteht statt des o-Nitro- (2) das o-Chlorbenzylchlorid (4), welches für die Darstellung von o-Nitro-



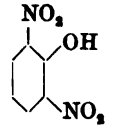
benzaldehyd natürlich unbrauchbar ist. Ein weiteres Beispiel der Verdrängung einer Nitrogruppe durch Halogen ist die Entstehung von (5a) aus (5b) beim Erhitzen mit Brom unter Druck.

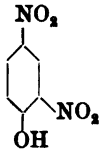
4. Nitrierte Kohlenwasserstoffe kann man unter Umständen überführen in nitrierte Phenole. Hieraus geht hervor, daß nitrierte Kohlenwasserstoffe eine erhöhte Neigung haben, ein Kernwasserstoffatom durch eine OH-Gruppe zu ersetzen. Technisch hat sich diese Reaktion,



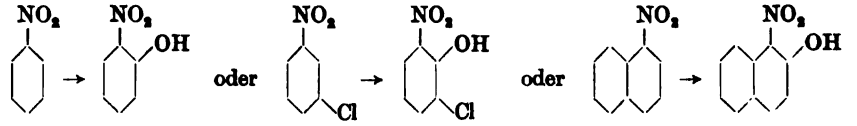
die für die Darstellung von Pikrinsäure (7) aus symmetrischem 1, 3, 5-Trinitrobenzol (6) in Betracht gezogen wurde, wohl kaum bewährt, obwohl der Prozeß, gerade bei Pikrinsäure, ziemlich glatt verläuft. Als Oxydationsmittel ist Ferrizyankalium, K_3FeCy_6, besonders geeignet. Auf Nitrobenzol selbst ist allerdings diese Oxydationsmethode nicht anwendbar, wohl aber schon auf m-Dinitrobenzol, das vorwiegend in

das Dinitrophenol (1), daneben in das Isomere (2) übergeht. Eine zweite Oxydationsmethode besteht darin, daß man die Kohlenwasserstoffe unmittelbar mit Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilbersalzen erhitzt, also Nitrierung und Oxydation in einer Operation ver-

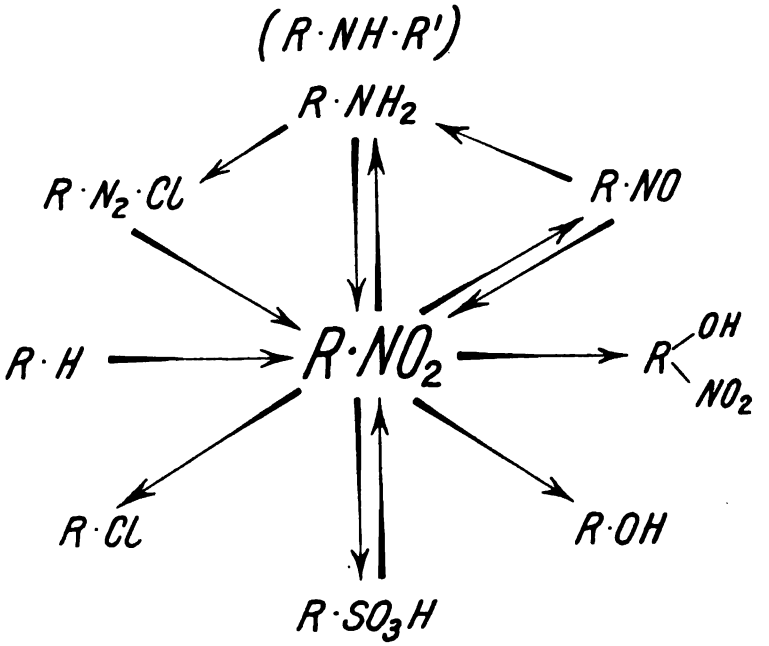
(1) 

(2) 

einigt. Schließlich hat sich gezeigt, daß man durch die Einwirkung von Alkali auf Nitrokörper in der Hitze eine OH-Gruppe in den Kern einführen kann, z. B. (3). Der Oxydationsvorgang beruht offenbar

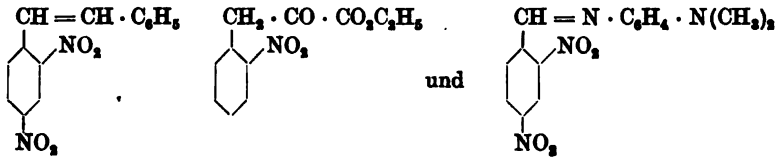
(3) 

Übersicht über die Entstehung und Umwandlung der Nitroverbindungen



darauf, daß durch den Eintritt von Nitrogruppen in aromatische Kerne die p- und o-ständigen Wasserstoffatome beweglich werden. Etwas Ähnliches liegt vor beim Di- und Trinitrochlorbenzol, in welchem das Chlor außerordentlich leicht schon unter der Einwirkung

schwachen Alkalis ersetzt wird durch OH. Eine ganz besonders charakteristische Wirkung o- und p-ständiger Nitrogruppen tritt aber auch den Alkyl-, insbesonders den Methylgruppen gegenüber zutage. In den o- und p-Mono- und Dinitrotoluolen ist die Methylgruppe so beweglich und reaktionsfähig, daß sie mit Aldehyden, Estern und Nitrosoverbindungen sich zu kondensieren vermag zu Produkten von der Art wie die folgenden (1). Über die Umwandlung von Nitro-

(1) 

toluolen in Aminoaldehyde und Aminokarbonsäuren s. Näheres in den Abschnitten über Aldehyde und Karbonsäuren.

e) Die Reduktion der Nitroverbindungen zu den Aminen.

Die bei weitem wichtigste Verwendungsart der Nitroverbindungen beruht auf der Überführbarkeit der Nitroverbindungen in Amine. Man kann diese Reaktion andeuten durch die Gleichung (2). Der Verlauf des Reduktionsprozesses ist in hohem Maße abhängig von dem Radikal R

$$(2)\quad R \cdot NO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+3H_2} R \cdot NH_2$$

des Nitrokörpers. Es gibt Nitroverbindungen, die sich sehr leicht (z. B. Nitrobenzol) und solche, die sich schwer reduzieren lassen (siehe 1, 8-Dinitronaphthalin). Selbst isomere Nitroverbindungen weisen vielfach deutliche Unterschiede bezüglich ihrer Reduktionsfähigkeit auf. So ist z. B. das p-Nitrotoluol leichter zu reduzieren als das o-Nitrotoluol (siehe auch S. 186f.). Das unterschiedliche Verhalten der Nitrokörper zwingt also dazu, bei der Reduktion sich ganz verschiedenartiger Mittel zu bedienen. Als Reduktionsmittel hat die Technik die mannigfachsten Agenzien zur Verfügung. Man kann reduzieren in neutraler Lösung, in saurer Lösung, in alkalischer Lösung, und in vielen Fällen hängt der Verlauf des Reduktionsprozesses sehr wesentlich davon ab, ob sauer oder alkalisch oder neutral reduziert wird. Die Beschaffenheit des Mediums bestimmt aber nicht nur ganz allgemein den Reaktionsverlauf, sondern sie beeinflußt auch noch weiterhin den Grad der Reduktion insofern, als unter gewissen Bedingungen die Reduktion des Nitrokörpers nicht zum Amin vorschreitet, sondern stehenbleiben kann bei Zwischenphasen. Es gibt zwischen dem Nitrokörper, $R \cdot NO_2$, und dem Amin, $R \cdot NH_2$, eine Reihe von Zwischenphasen, die zunächst kurz angeführt sein mögen. Die erste Zwischenphase ist die Nitrosostufe $R \cdot NO$. Wenn man weiter reduziert, so ergibt sich die Zwischenstufe des Hydroxylamins,

$R \cdot NHOH$; Nitrosokörper und Arylhydroxylamin vereinigen sich zur sog. Azoxystufe:

$$R \cdot NHOH + ON \cdot R \xrightarrow[-H_2O]{} R{-}N(\rightarrow O){-}N{-}R .$$

Das Hydroxylamin geht bei weiterer Reduktion in das Amin über:

$$R \cdot NHOH + H_2 \rightarrow R \cdot NH_2;$$

aus der Azoxystufe kann ferner durch elektrolytische Reduktion entstehen die Hydrazostufe:

$$R{-}N(\rightarrow O){-}N{-}R + 2H_2 \xrightarrow[-H_2O]{} R \cdot NH \cdot NH \cdot R ,$$

angeblich unmittelbar, ohne Zwischenbildung einer Azoverbindung. Haber nimmt an, daß Azobenzol hierbei erst sekundär entsteht durch Oxydation der Hydrazoverbindung:

$$R \cdot NH \cdot NH \cdot R + O \xrightarrow[-H_2O]{} R \cdot N{=}N \cdot R.$$

Die Hydrazoverbindung, z. B. Hydrazobenzol, läßt sich reduzieren zur Aminostufe:

$$R \cdot NH \cdot NH \cdot R + H_2 \rightarrow 2\,R \cdot NH_2,$$

und andererseits kann es sich in sauren Medien umlagern zum Diaminodiphenyl, dem sog. Benzidin:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 .$$

Das Azoxybenzol läßt sich einerseits auf rein chemischem Wege zum Azokörper reduzieren:

$$C_6H_5{-}N(\rightarrow O){-}N{-}C_6H_5 + H_2 \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_5 ,$$

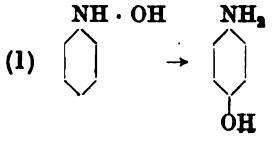
andererseits zum Oxyazobenzol umlagern (siehe S. 183). Es ist also beim Azoxybenzol zu unterscheiden zwischen „elektrolytischer" Reduktion und „rein chemischer" Reduktion.

Man hat seit den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts in der Technik begonnen, in großem Maßstabe Nitroverbindungen zu reduzieren: Nitrobenzol zu Anilin, die Nitrotoluole zu Toluidinen, α-Nitronaphthalin zu α-Naphthylamin usw. Man hat Jahrzehnte hindurch Hunderttausende von Kilo auf rein chemischem Wege reduziert. Mit dem Emporblühen der Elektrochemie zeigte sich, daß man Reduktionen für technische Zwecke auch auf elektrolytischem Wege ausführen kann. Diese Reduktionen schienen einen großen Vorteil zu bieten dadurch, daß eine Verunreinigung der Reduktionsprodukte durch die zur Reduktion erforderlichen Agenzien vermieden werden kann, da man nur des Stromes bedarf zum Reduzieren und weitere Reduktionsmittel wegfallen. Es haben sich an die Möglichkeit, aromatische Amine aus den entsprechenden Nitroverbindungen elektrolytisch zu reduzieren, in

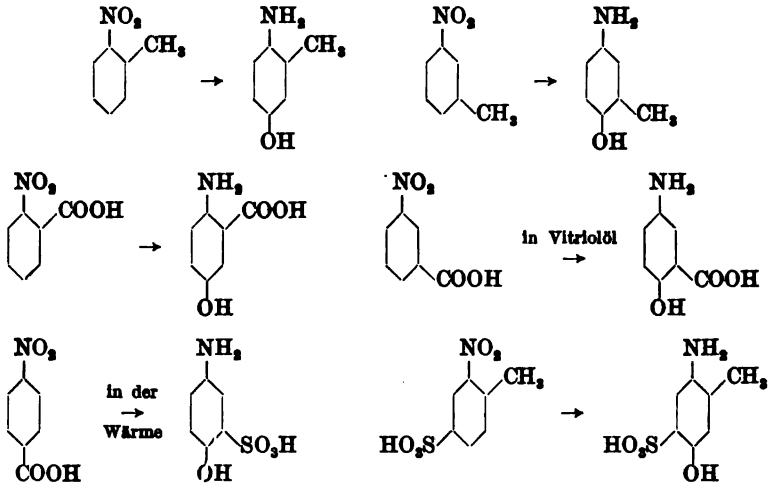
den 90er Jahren sehr große Erwartungen geknüpft. Es schien die Hoffnung berechtigt, die alten Methoden durch die neue elektrolytische mehr oder minder zu verdrängen. In einzelnen Fällen, insbesondere auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, haben elektrolytische Verfahren die rein chemischen tatsächlich verdrängt. Dies gilt ganz besonders bekanntlich für die Herstellung von Ätzalkalien. Aber man kann wohl sagen, daß die großen Hoffnungen, denen man sich im Hinblick auf die Möglichkeit der Anwendung der Elektrolyse auf organische Körper seinerzeit hingegeben hat, zum größten Teil nicht in Erfüllung gegangen sind. Man hat auch an eine Verknüpfung der Alkalichloridelektrolyse mit einem elektrolytischen Reduktionsprozeß gedacht, indem man den bei der Alkalichloridelektrolyse freiwerdenden Wasserstoff benutzen wollte zur Reduktion von Nitrokörpern. Die Versuche scheinen jedoch endgültig gescheitert zu sein, und zwar liegen die Schwierigkeiten vor allem wohl in der Kompliziertheit der für derartige elektrolytische Prozesse erforderlichen Apparatur.

Wenn man bedeukt, daß man auf rein chemischem Wege Tausende von Kilo mit den einfachsten Mitteln reduzieren kann, während man für die Reduktion auf elektrolytischem Wege einer umfangreichen Apparatur bedarf, so wird man verstehen, daß die elektrolytische Methode, vielleicht von vereinzelten Ausnahmen abgesehen, doch zurücktreten muß gegenüber den alten, gut ausgearbeiteten chemischen Verfahren. Wenn man auf der einen Seite Nitrobenzol reduzieren kann im wesentlichen nur mit Hilfe von Eisenfeilspänen und auf diesem Wege mit Leichtigkeit ungemessene Mengen Anilin zu erzeugen vermag, so ist begreiflich, daß ein derartiges Verfahren nicht leicht verdrängt werden kann durch ein anderes, welches zwar auch sehr gute Ausbeute gibt, aber durch seine Apparatur erheblich umständlicher wird. Man darf daher heute wohl bezweifeln, ob es jemals gelingen wird, auf dem in Rede stehenden Gebiet die alten rein chemischen Verfahren durch die Elektrolyse zu verdrängen.

Über die Zwischenstufen sei noch folgendes bemerkt: Die Nitrosostufe ist bei rein chemischer Reduktion sehr schwer zu fassen; sie scheidet also technisch eigentlich aus. Dagegen kann man die Reduktion bei der Arylhydroxylaminstufe sowohl auf elektrolytischem wie auf rein chemischem Wege leicht festhalten. Diese β-Arylhydroxylamine haben damals großes Interesse in der Technik erregt auf Grund ihrer überraschenden Eigenschaften und sehr charakteristischen Reaktionen; insbesondere hat man ihnen eine gewisse Bedeutung beigelegt wegen der Möglichkeit, sie durch Umlagerung in p-Aminooxyverbindungen überzuführen (1). Es handelt sich bei dieser Umlagerung der Hydroxyl-

(1) 

amine um einen ähnlichen Vorgang wie bei der Umlagerung der Nitramine und der Sulfaminsäuren (siehe S. 144 und S. 174f.). Es wandert eine Gruppe, welche am Stickstoff haftet, in den Kern, während der entsprechende Kernwasserstoff an den Stickstoff wandert, und zwar begibt sich die Hydroxylgruppe der Arylhydroxylamine vorwiegend in die p-Stellung. Es handelt sich hierbei um eine Reaktion von allgemeiner Anwendbarkeit, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:



Ähnlich verläuft die Reaktion, wenn man statt des elektrischen Stromes Zinkstaub in konzentrierter H_2SO_4 als Reduktionsmittel verwendet. (Alkoholische Schwefelsäure hingegen lagert Phenylhydroxylamin in o-Aminophenol um.) Die so entstehenden p-Aminophenole beanspruchen ein gewisses Interesse, vor allem als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen. Es ist daher wohl möglich, daß ein Teil des p-Aminophenols heute dargestellt wird aus Nitrobenzol über Phenylhydroxylamin, weil dieses Verfahren ziemlich glatt gestaltet werden kann. Der andere Weg, p-Aminophenol aus p-Nitrophenol darzustellen, bedeutet eine gewöhnliche Reduktion nach bekannter Methode. In früheren Jahren war das p-Nitrophenol auf einfachem Wege nicht zu gewinnen, weil man es damals noch herstellte durch Nitrierung von Phenol. Dabei entstehen jedoch p- und o-Nitrophenol nebeneinander (siehe S. 171); die o-Verbindung ist aber infolge ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen leichter in reinem Zustande zu erhalten wie die p-Verbindung. Heute läßt sich p-Nitrophenol ziemlich einheitlich herstellen aus p-Nitrochlorbenzol (siehe S. 82). Ein anderer, technisch aber wohl kaum noch in Betracht kommender Weg zur Herstellung von p-Aminophenol besteht darin, daß man eine Diazoverbindung einwirken läßt auf Phenol, wodurch man einen p-Oxyazofarbstoff er-

hält, der durch reduktive Spaltung p-Aminophenol liefert (siehe auch S. 187):

$$R \cdot N_2 \cdot Cl + C_6H_5OH \xrightarrow[-HCl]{} R \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH \xrightarrow{+2H_2} R \cdot NH_2 + H_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH .$$

Die β-Arylhydroxylamine vermögen durch Anhydrisierung unmittelbar überzugehen in Azoverbindungen. So entsteht z. B. aus β-Phenylhydroxylamin das Azobenzol:

$$2\,C_6H_5 \cdot NHOH \xrightarrow[-2H_2O]{} C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5 ,$$

das auch, wie erwähnt, aus Azoxybenzol oder unmittelbar gewonnen werden kann durch vorsichtige alkalische Reduktion von Nitrobenzol, indem man die Reduktion nicht bis über die Azophase vorschreiten läßt.

Die Arylhydroxylamine nehmen auch noch insofern eine interessante Stellung als Zwischenkörper ein, als sie nicht nur sich zu Aminen reduzieren, sondern auch zu Nitrosoverbindungen mittels Chromsäure oxydieren lassen:

$$R \cdot NHOH + O \xrightarrow[-H_2O]{} R \cdot NO .$$

Das Azobenzol kann, abgesehen von den oben angeführten Möglichkeiten, auch noch auf andere Weise entstehen, nämlich durch die Vereinigung von Nitrosobenzol mit Aminobenzol. Diese Reaktion, die einer allgemeineren Anwendung fähig ist behufs Darstellung von Azofarbstoffen auf einem von dem üblichen abweichenden Wege, durch Kondensation eines Nitrosokörpers mit einem Aminokörper, läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$C_6H_5 \cdot NO + H_2N \cdot C_6H_5 \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5 .$$

Das noch Sauerstoff enthaltende Azoxybenzol ist, gemäß der Formel

$$C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{N—N} \cdot C_6H_5 ,$$

durch einen Dreiring ausgezeichnet; in diesem sind offenbar Spannungen vorhanden, und daraus erklärt sich wohl auch, daß dieser Körper sich leicht umlagert in p-Oxyazobenzol:

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_5 .$$

Der Sauerstoff wandert hierbei in den Kern in Form einer Hydroxylgruppe. Technisch läßt sich von dieser eigenartigen Umlagerung wohl kaum Gebrauch machen. Die Bildung des Azoxybenzols verläuft nicht glatt genug, da bei der Reduktion die Stufe der Azoxykörper schwer festzuhalten ist. Die elektrolytische Reduktion des Azoxybenzols zum Hydrazobenzol kann auf rein chemischem Wege zerlegt werden in zwei Phasen, indem man zunächst das Azoxybenzol reduziert zu Azobenzol und dieses weiter zum Hydrazobenzol. Ebenso läßt sich umgekehrt Hydrazobenzol oxydieren zum Azobenzol und dieses weiter-

hin zum Azoxybenzol. Technisch finden diese letzteren Reaktionen aber kaum Anwendung.

Unter den eben geschilderten mannigfaltigen Arten der Reduktion, welche die Umwandlung der Nitroverbindungen bezwecken, ist die wichtigste die Reduktion zu den Aminen. Das billigste Mittel, um derartige Reduktionen herbeizuführen, ist, wie erwähnt, das Eisen. Es wird daher in der Technik in weitestem Umfang angewendet. Allerdings muß hier der neueren Bestrebungen gedacht werden, auf dem Wege der Metall-Katalyse, z. B. durch Überleiten eines Gemisches von Wassergas und Nitrobenzol über fein verteilte Metalle (z. B. Ni) bei Temperaturen zwischen 300 und 400°, eine Reduktion zum Amin herbeizuführen. Bis jetzt aber scheint sich dieses Verfahren technisch noch nicht durchgesetzt zu haben.

Die Reduktion des Nitrobenzols mittels Eisen ist nun nicht etwa ohne weiteres darstellbar durch die Gleichung:

$$R \cdot NO_2 + 3Fe + H_2O \rightarrow R \cdot NH_2 + 3FeO\,.$$

In dieser Form ist die Reaktion technisch nicht durchführbar. Man kann also nicht, indem man z. B. Eisen auf eine Mischung von Nitrobenzol und Wasser einwirken läßt, Anilin darstellen sondern diese Reduktion durch Eisen erfolgt nur unter der Mitwirkung von Säuren, insbesondere Salzsäure. Andererseits ist es nicht notwendig (und dieser Umstand ist nicht ohne große Bedeutung), bei diesen Reduktionen, z. B. des Nitrobenzols mittels Eisen, so viel Säure anzuwenden, als etwa der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 3Fe + 6HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O$$

entspricht, d. h. es ist nicht erforderlich, auf 1 Mol. Nitroverbindung etwa 6 Mol. Salzsäure anzuwenden, sondern die Erfahrung hat gelehrt, daß man mit viel weniger Salzsäure eine glatte Reduktion herbeiführen kann.

Während einerseits also die Reduktion sehr träge verläuft, wenn man Eisen auf Nitrobenzol nur in Gegenwart von Wasser einwirken lassen würde, so ist es doch anderseits möglich, schon mit etwa 3% der theoretisch erforderlichen Menge Salzsäure eine glatte Reduktion der Nitroverbindung zu bewerkstelligen. Diesen Vorgang hat man wegen seines großen technischen Interesses näher zu ergründen versucht, wobei zu bemerken ist, daß trotzdem die Verhältnisse noch nicht als völlig geklärt gelten können; aber man darf annehmen, daß etwa folgendes zutrifft: Aus Eisen und Salzsäure entsteht zunächst Wasserstoff neben Eisenchlorür:

$$Fe + 2HCl \rightarrow H_2 + FeCl_2\,.$$

Der Wasserstoff reagiert dann, wie oben angedeutet, mit Nitrobenzol unter Bildung von Anilin und Wasser:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 + 2HO_2\,.$$

Aber sobald sich diese Reaktion zu einem verhältnismäßig kleinen Teil vollzogen hat, tritt die Rolle des Eisenchlorürs in die Erscheinung, und zwar indem das Eisenchlorür als Reduktionsmittel dient, entsprechend der Gleichung:

$$2FeCl_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeCl_2OH + H_2.$$

Der Wasserstoff wäre alsdann derjenige, der das Nitrobenzol reduziert. Man kann aber auch folgende Gleichung ins Auge fassen:

$$2FeCl_2 + O + H_2O \rightarrow 2FeCl_2OH.$$

Nach dieser Gleichung wäre der Vorgang so zu deuten, daß $FeCl_2$ den Sauerstoff des Nitrobenzols aufnimmt und sich alsdann hydratisiert zum basischen Chlorid $FeCl_2OH$. Dieses basische Eisenchlorid, $FeCl_2OH$, wird nun seinerseits wieder durch Eisen reduziert, und zwar in der Weise, daß Eisenchlorür entsteht neben Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4, entsprechend der Gleichung:

$$8FeCl_2(OH) + 3Fe \rightarrow 8FeCl_2 + Fe_3O_4 + 4H_2O.$$

Nach dieser Anschauung würde das Eisenchlorür also in der Weise wirken, daß es übergeht in ein basisches Eisenchlorid, $FeCl_2OH$, unter Freiwerden von Wasserstoff oder unter Aufnahme von Sauerstoff, und alsdann in einer zweiten Phase die OH-Gruppe, welche es vorher aufgenommen hat, wieder abgibt an metallisches Eisen, welches dadurch übergeht in Eisenoxyduloxyd. Während also nur in ganz geringem Betrage die Reduktion der Nitroverbindung dadurch bewirkt wird, daß Eisen unter Wasserstoffentwicklung mit Wasser und Salzsäure Eisenchlorür bildet, geht die Reduktion nun, nachdem Eisenchlorür entstanden ist, in der Weise weiter, daß Eisenchlorür abwechselnd oxydiert wird zum basischen Eisenchlorid und wieder reduziert wird durch metallisches Eisen zu Eisenchlorür. Das Eisenchlorür dient demnach als Überträger des Sauerstoffes; es nimmt sozusagen den Sauerstoff vom Nitrobenzol auf und gibt ihn an das Eisen wieder ab. Wenn also Nitrobenzol und Eisen in Gegenwart von Eisenchlorür derartig miteinander reagieren, daß Eisenchlorür scheinbar intakt bleibt, so kann man den Vorgang auffassen als einen Übergang des Sauerstoffes vom Nitrobenzol zum Eisen, vermittelt durch Eisenchlorür als Kontaktsubstanz. Eisen reagiert in Gegenwart von Eisenchlorür sehr rasch und lebhaft mit Nitrobenzol, so daß man also die Reaktionsgleichung schreiben kann, wie oben angegeben, aber vielleicht in der Weise abgeändert:

$$4C_6H_5 \cdot NO_2 + 9Fe + 4H_2O \xrightarrow[FeCl_2]{\text{l. Ggw. v.}} 4C_6H_5 \cdot NH_2 + 3Fe_3O_4.$$

Nach diesem für Nitrobenzol → Anilin gültigen Schema lassen sich eine große Zahl von Mono- und Dinitroverbindungen reduzieren. In anderen Fällen, z. B. vor allem bei der Reduktion der Nitronaphthalinsulfonsäuren, hat sich auf Grund von Erfahrungen, die man in der Technik

gemacht hat, gezeigt, daß sich die Reduktion zweckmäßig statt mit Eisen und Salzsäure, auch mit Eisen und Essigsäure ausführen läßt. Bei Essigsäure liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei Salzsäure. Es ist bei weitem nicht der Betrag an Essigsäure erforderlich, der etwa der Gleichung:

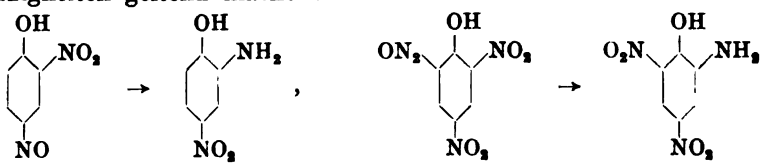
$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 3Fe + 6CH_3 \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 + 3Fe(O \cdot OC \cdot CH_3)_2 + 2H_2O$$

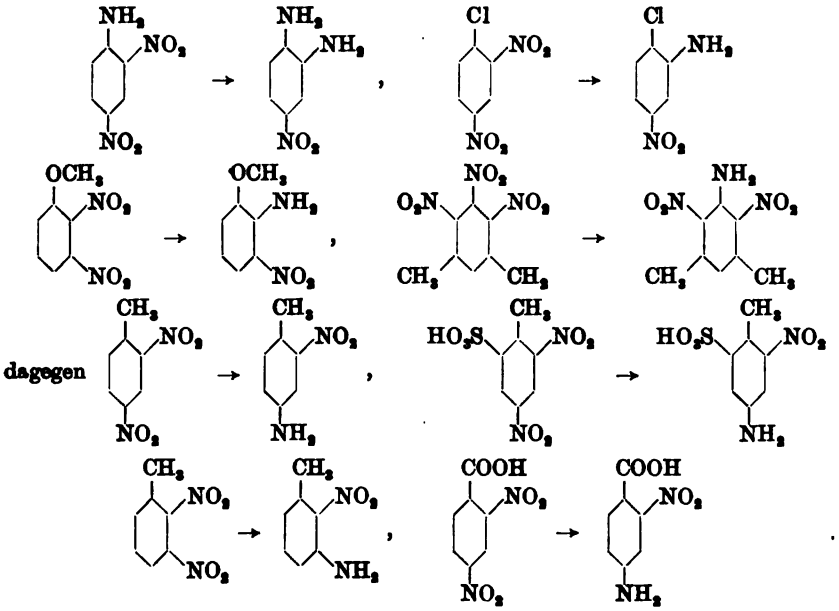
entspricht; abgesehen davon, daß Ferroazetat bei höherer Temperatur hydrolytische Dissoziation in Ferrohydroxyd und Essigsäure erleidet. Es reichen ebenso wie bei Salzsäure verhältnismäßig geringe Mengen Essigsäure aus, um eine ziemlich glatte Reduktion der Nitronaphthalinsulfonsäuren zu Naphthylaminsulfonsäuren herbeizuführen, wie sie z. B. bei der Darstellung der 1, 5-, 1, 6-, 1, 7- und 1, 8-Naphthylaminsulfonsäure in Betracht kommt.

Von weiteren Reduktionsmitteln, die technischen Zwecken dienen, seien angeführt: Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammonium und Schwefelnatrium. Bei Anwendung von Schwefelammonium ist es möglich, von Dinitroverbindungen ausgehend, unter geeigneten Bedingungen durch partielle Reduktion zu Nitroaminokörpern zu gelangen (siehe m-Nitranilin, S. 166). Es ist ein billiges Reduktionsmittel, wobei die Reduktion zudem in vielen Fällen sehr glatt verläuft.

Bisweilen wird statt Eisen der reaktionsfähigere, aber auch erheblich teurere Zinkstaub verwendet, z. B. bei der Reduktion von Nitrobenzol zu Azobenzol oder bei der Reduktion von Nitrosodimethylanilin zu p-Aminodimethylanilin. Von Metallen kommt für technische Zwecke außer Eisen und Zink wohl kaum eines in Frage. Selbst Natrium, Magnesium und Aluminium finden nur in sehr beschränktem Umfange in der Teerfarbenfabrikation Anwendung. Daß man Reduktionen auch ausführen kann mittels Zinnchlorür und Salzsäure oder mittels Zinn und Salzsäure, ist ja bekannt. Zinn und Salzsäure kommt aber wohl nur bei der Herstellung besonders wertvoller Präparate in Betracht, wobei übrigens nach Möglichkeit das Zinn regeneriert wird. Bei der Herstellung von Zwischenprodukten hingegen, die billig und in großen Mengen hergestellt werden sollen, kann von anderen Reduktionsmitteln als Eisen und Zink wohl kaum die Rede sein.

Sind im Molekül zwei oder mehr Nitrogruppen enthalten, so ist es möglich, bei Einhaltung gewisser Bedingungen (siehe S. 166) eine teilweise Reduktion zu Nitroaminoverbindungen herbeizuführen, wobei sich gewisse, aus den nachfolgenden Beispielen ersichtliche Gesetzmäßigkeiten geltend machen:

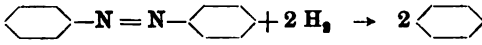




Aus dem Schema auf S. 188 geht hervor, daß man Amine nicht nur aus Nitro-, sondern auch aus Nitrosoverbindungen herstellen kann:

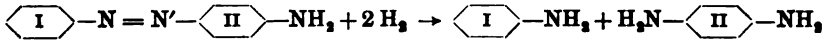
$$R \cdot NO + 2H_2 \rightarrow R \cdot NH_2 + H_2O,$$

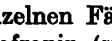
und zwar durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure. Ferner geht aber auch aus dem Schema auf S. 188 hervor, daß man eine Azoverbindung durch Reduktion überführen kann in 2 Mol. Amin, wobei die Spaltung zwischen den beiden Stickstoffatomen der Azogruppe stattfindet. Von dieser Reaktion macht man Gebrauch, weniger wenn es sich darum handelt, z. B. Azobenzol in 2 Mol. Anilin:

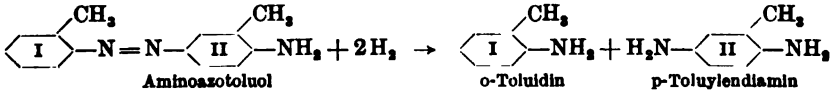


sondern p-Oxyazoverbindungen in Aminophenole:

und p-Aminoazoverbindungen in p-Diamine:

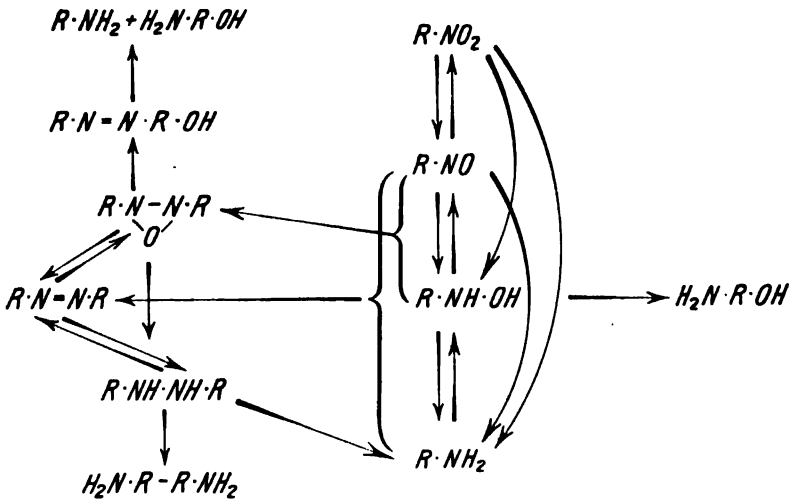


überzuführen, wobei als Nebenprodukt ein Monamin  entsteht. Diese Reaktion hat tatsächlich in einzelnen Fällen technische Bedeutung, z. B. für die Darstellung von Safranin (siehe S. 401). So erhält man aus 1 Mol. Aminoazotoluol durch Reduktion eine Mischung aus einem



primären Monamin und einem p-Diamin, im vorliegenden Falle also o-Toluidin und p-Toluylendiamin. Diese Reaktion der Azofarbstoffbildung und darauffolgenden Reduktion dient also letzten Endes dazu, um aus einem Phenol ein o- oder p-Aminophenol und aus einem Monamin ein o- oder p-Diamin zu gewinnen.

Übersicht über die Reduktion von Nitroverbindungen und die dabei auftretenden Zwischenprodukte.

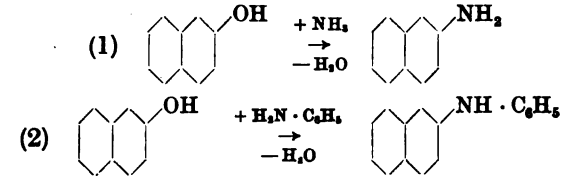


f) Darstellung von Aminen insbesondere aus Phenolen.

Die allereinfachste Form der Darstellung von Aminen aus den zugehörigen Hydroxylverbindungen entspricht der Gleichung:

$$R \cdot OH + NH_3 \rightarrow R \cdot NH_2 + H_2O .$$

Variationen der Gleichung sind dadurch gegeben, daß man, an Stelle von Ammoniak, Amine der aliphatischen oder aromatischen Reihe, z. B. Anilin, anwendet. Ersetzt man demgemäß bei der Kondensation des β-Naphthols mit Ammoniak zu β-Naphthylamin (1) das Ammoniak durch Anilin, so erhält man das Phenyl-β-Naphthylamin (2).



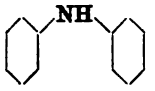
Diese Reaktion verläuft in einzelnen Fällen ganz befriedigend; sie ist nicht nur anwendbar auf die eigentlichen Phenole und Naphthole,

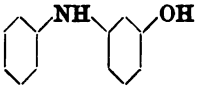
sondern auch auf die Derivate, z. B. auf Naphthol- und Aminonaphtholsulfonsäuren. Die Kondensation des Ammoniaks mit den Phenolen erfolgt allerdings durchaus nicht leicht; sie erfordert entweder ziemlich hohe Temperaturen, was bei Anwendung von Ammoniak zu sehr hohen Drucken führt, oder die Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie Chlorkalzium oder Chlorzink.

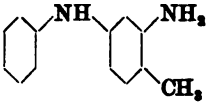
Wendet man statt Ammoniak aromatische Amine an, so hat man es mit Substanzen zu tun, die bei 180° und noch höher sieden, die also die Anwendung höherer Temperaturen zulassen, ohne daß große Drucke entstehen. In dieser Form ist die Darstellung der Arylnaphthylamine und ihrer Sulfonsäuren aus den entsprechenden Naphtholsulfonsäuren schon seit Jahren ausgeführt worden. Weiterhin aber auch in der Form, daß man, gemäß dem Schema:

$$R \cdot NH_2 \overset{+H_2N \cdot R'}{\underset{-NH_3}{\rightarrow}} R \cdot NH \cdot R',$$

an Stelle der Phenole und Naphthole aromatische Amine mit einem primären Amin kondensierte unter Bildung eines sekundären Amins, $R \cdot NH \cdot R'$, wobei R und R′ gleich oder unter sich verschieden sein können. Als typische Beispiele aus der Benzolreihe seien erwähnt das Diphenylamin (1), aus 2 Mol Anilin; das m-Oxydiphenylamin (2), aus 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Resorzin, und das m-Aminophenyltolylamin (3), aus 1 Mol. Anilin und 1 Mol m-Toluylendiamin.

(1) 

(2) 

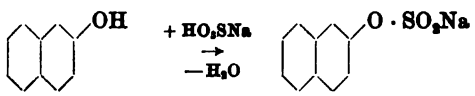
(3) 

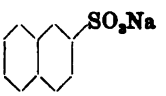
Alle diese Reaktionen, sowohl die Einwirkung von Ammoniak und von aromatischen Aminen auf Phenole und Naphthole, als auch die Arylierung aromatischer Amine, wobei je nach den Bedingungen symmetrische und unsymmetrische sekundäre Amine entstehen, sind wegen der hohen Temperaturen und Drucke mit Schwierigkeiten verknüpft. Es war daher eine wertvolle Entdeckung, als sich zeigte, daß man bei der Überführung von Phenolen in Amine mittels Ammoniak sich eines anderen, wirksameren „Kontaktmittels", nämlich des schwefligsauren Ammoniaks bedienen kann, d. h. daß die Reaktion erheblich erleichtert wird, wenn man sie vor sich gehen läßt in Gegenwart von schwefligsaurem Ammoniak. Die nähere Untersuchung dieser eigenartigen Reaktion hat ergeben, daß bei der Einwirkung von Ammonsulfit auf Phenole und Naphthole Zwischenkörper entstehen, nämlich die Phenol- bzw. Naphtholschwefligsäureester der allgemeinen Formel $R \cdot O \cdot SO_2NH_4$. Die Reaktion verläuft entsprechend der Gleichung:

$$R \cdot OH + (NH_4)_2SO_3 \rightarrow R \cdot O \cdot SO_2NH_4 + NH_4OH\,.$$

Es wird bei Anwendung neutralen Sulfits 1 Mol. Ammoniak frei, und man würde, wie man sieht, die Bildung eines Schwefligsäureesters an

sich auch mit saurem schwefligsaurem Ammoniak ausführen können. Die Reaktion würde dann zunächst bei diesem Zwischenprodukt stehenbleiben. Derartige Schwefligsäureester kann man andererseits aber auch durch Einwirkung von Bisulfit auf Phenole erzeugen. So entsteht z. B. aus β-Naphthol und Bisulfit unter Austritt von Wasser ein β-Naphtholschwefligsäureester, entsprechend der Gleichung (1). Dieser β-Naphtholschwefligsäureester ist isomer mit dem Na-Salz der Naphthalin-β-Sulfonsäure, aber keineswegs mit ihm identisch. In der Naphthalin-β-Sulfonsäure haben wir eine unmittelbare Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Schwefel, und der Sauerstoff ist ausschließlich an den Schwefel gebunden (2), während beim β-Naphtholschwefligsäureester der Kohlenstoff nicht unmittelbar, sondern durch Vermittlung von Sauerstoff mit dem Schwefel verbunden ist.

(1) 

(2) 

Es wird zweckmäßig sein, an dieser Stelle die eigenartigen, sich nach verschiedenen Richtungen erstreckenden Wirkungen der schwefligsauren Salze im Zusammenhange zu erläutern. Es handelt sich nämlich bei den sog. Sulfitreaktionen nicht nur um die Überführung eines Phenols oder Naphthols in ein Amin, sondern auch umgekehrt um den Übergang eines Amins in ein Phenol. Beide Reaktionen:

$$R \cdot OH \rightarrow R \cdot NH_2 \quad \text{und} \quad R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot OH$$

werden unter bestimmten Voraussetzungen ermöglicht durch die Gegenwart von schwefligsauren Salzen. Nach der Gleichung:

$$R \cdot OH \xrightarrow[-H_2O]{+HOSO_2Na} R \cdot O \cdot SO_2Na$$

reagiert Bisulfit mit Phenolen in der Weise, daß Wasser austritt und der betreffende Schwefligsäureester entsteht.

Das Verhalten der Phenolschwefligsäureester ist nun sehr bemerkenswert insofern, als sie beim Erhitzen mit Ammoniak zerlegt werden, unter Bildung von Aminen:

$$R \cdot OSO_2Na + 2\,NH_3 \rightarrow R \cdot NH_2 + NaNH_4SO_3\,.$$

Die Schwefligsäureester sind ferner in der Regel in Wasser leicht löslich, infolgedessen schwer in reiner Form abscheidbar und wie die meisten Ester durch Alkali leicht zu verseifen. Läßt man auf den β-Naphtholschwefligsäureester Alkali einwirken, so wird er langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme zerlegt, und zwar entsteht dann wieder das entsprechende Phenol (β-Naphthol z. B. in Form von β-Naphtholnatrium), während die Schweflige Säure in Form von neutralem Sulfit abgespalten wird:

$$R \cdot O \cdot SO_2Na \xrightarrow[-H_2O]{+2NaOH} R \cdot ONa + Na_2SO_3\,.$$

Die außerordentliche Empfindlichkeit dieser Schwefligsäureester gegen Alkali macht es ohne weiteres verständlich, daß z. B. neutrales Alkalisulfit mit den aromatischen Phenolen nicht unter Esterbildung zu reagieren vermag, sondern nur Bisulfit. Würde man neutrales Sulfit auf ein Phenol einwirken lassen, so würde, Esterbildung vorausgesetzt, gemäß der Reaktionsgleichung:

$$R \cdot OH + Na_2SO_3 \rightarrow R \cdot O \cdot SO_2Na + NaOH \quad (a)$$

Alkali frei werden müssen. Das freie Alkali würde aber umgekehrt den Ester vollkommen zersetzen, entsprechend der Reaktionsgleichung (b):

$$R \cdot O \cdot SO_2Na + NaOH \rightarrow R \cdot OH + Na_2SO_3 \quad (b)$$

also ist die Reaktion nach (a) unmöglich. Der Prozeß nach (b) ist aber tatsächlich ausführbar, in Form eines vollkommen entgegengesetzten Verlaufes wie nach (a). Die Reaktion der Esterbildung läßt sich daher verwirklichen nur mittels der Alkalibisulfite, nicht mittels der neutralen Alkalisulfite.

Ganz anders verhält sich freilich die Sache, wenn man als neutrales Sulfit nicht ein Alkali-, sondern Ammonsulfit verwendet; dann erhält man entsprechend der schon oben angeführten Gleichung:

$$R \cdot OH + (NH_4)_2SO_3 \rightarrow R \cdot O \cdot SO_2NH_4 + NH_4 \cdot OH$$

das Ammoniumsalz des Schwefligsäureesters + freies Ammoniak. Freies Ammoniak reagiert aber ganz anders auf den Schwefligsäureester als Alkali; es wirkt nicht wie dieses lediglich verseifend auf den Ester ein unter Rückbildung des entsprechenden Phenols, sondern unter Bildung des entsprechenden Amins (siehe oben, S. 190). Läßt man demnach neutrales schwefligsaures Ammoniak auf ein Phenol einwirken, so entsteht nach obiger Reaktionsgleichung, in analoger Weise wie mit Bisulfit, zunächst als Zwischenstufe ein Schwefligsäureester, und der Schwefligsäureester wird in einer zweiten Phase der Reaktion durch überschüssiges Ammoniak übergeführt in das Amin. Wir haben also in dem Gemisch aus Ammonsulfit + Ammoniak ein Mittel, um aus Phenolen in erster Phase die Schwefligsäureester zu erzeugen, die nach der obigen Gleichung dann durch überschüssiges Ammoniak übergeführt werden in die entsprechenden Amine.

Es ist nun eine überraschende Tatsache, daß die eben geschilderte Reaktion der Amidierung in gewissem Sinne umkehrbar ist, indem nämlich unter der Einwirkung von Bisulfit aus dem Amin der nämliche Schwefligsäureester entsteht, wie aus dem Phenol, und zwar verläuft die Reaktion bei der Einwirkung von Bisulfit auf ein Amin folgendermaßen:

$$R \cdot NH_2 + NaHSO_3 \rightarrow R \cdot O \cdot SO_2Na + NH_3.$$

Wird das gemäß vorstehender Gleichung frei werdende Ammoniak sofort durch überschüssiges Bisulfit neutralisiert zum Natriumammonium-

sulfit, so verläuft die Reaktion vollkommen im Sinne der Esterbildung, da dann kein freies Ammoniak das Gleichgewicht zugunsten des gewünschten Esters zu stören vermag.

Wie aus vorstehendem ersichtlich ist, spielen die Schwefligsäureester bei der Darstellung der Amine und der Phenole als Zwischenprodukte eine wichtige Rolle, obwohl der Prozeß der Amidierung in Gegenwart von Ammonsulfit scheinbar so verläuft, als ob nur Ammoniak an das Phenol addiert würde, während das Ammonsulfit unverändert bliebe. Aber wie wir gesehen haben, ist das nicht der Fall. Es tritt vielmehr die Schweflige Säure des Ammonsulfits vorübergehend in das Molekül des Phenols ein, unter Bildung eines Esters. Es wird aber dieser Ester wieder zerlegt, unter der Einwirkung des Ammoniaks, in Amin und Ammonsulfit.

Faßt man die oben geschilderten Reaktionen in einem Schema zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

$$R \cdot OH \underset{+\text{ Alkali}}{\overset{+\text{ Bisulfit}}{\rightleftarrows}} R \cdot O \cdot SO_2Na \underset{+\text{ Bisulfit}}{\overset{+\text{ } NH_3}{\rightleftarrows}} R \cdot NH_2$$

Ester

oder in Worte gekleidet: Phenole (Naphthole) liefern mit Bisulfit die entsprechenden Schwefligsäureester, die unter der weiteren Einwirkung von Ammoniak in Amine übergehen, und umgekehrt Amine werden durch Erhitzen mit Bisulfit in Phenolschwefligsäureester übergeführt, die sich durch Alkali zu Phenolen verseifen lassen. Die Schwefligsäureester sind also in beiden Fällen wichtige Zwischenprodukte einerseits auf dem Wege von den Phenolen (Naphtholen) zu den Aminen und umgekehrt von den Aminen zu den Phenolen (Naphtholen). Im ersteren Falle, d. h. bei der Amidierung, lassen sich die beiden Phasen — nämlich a) der Esterbildung mittels Bisulfit und b) der Amidierung infolge der Einwirkung des Ammoniaks auf den Ester — zu einer Operation zusammenfassen, falls man, statt Bisulfit und Ammoniak getrennt zur Anwendung zu bringen, das oben schon erwähnte Gemisch aus Ammonsulfit, $(NH_4)_2SO_3$, + Ammoniak auf Phenole reagieren läßt. Bei dieser Ausführungsform des Verfahrens werden die Ester sozusagen im Status nascendi der Amidierung unterworfen.

Es haben sich nun auf dem Gebiete der Sulfitreaktionen theoretisch interessante, aber sehr schwer erklärbare Ausnahmen ergeben. Während nämlich die Reaktion in zahlreichen Fällen außerordentlich rasch und glatt verläuft, z. B. bei der 1, 4-Naphtholsulfonsäure, versagt die Reaktion — man kann sagen gänzlich —, wenn es sich um gewisse isomere Naphtholsulfonsäuren handelt. Die Reaktion versagt, was zunächst die Abkömmlinge des α-Naphthols anlangt, bei der 1, 2-Naphtholsulfonsäure und ebenso vollkommen bei der 1, 3-Naphtholsulfonsäure sowie bei allen Derivaten dieser beiden Säuren; also ebenso bei der 1, 2, 5-, 1, 2, 6-, 1, 2, 7-, 1, 2, 8- wie bei der 1, 3, 5-, 1, 3, 6-, 1, 3, 7-, 1, 3, 8-Naphtholsulfonsäure. Alle diese Derivate der 1, 2- und 1, 3-Naphthol-

sulfonsäuren reagieren nicht mit Bisulfit, und zwar schon insofern nicht, als sie nicht imstande sind, die entsprechenden Schwefligsäureester zu bilden. Diese auffallende Erscheinung ist trotz ihrer negativen Seite insofern von Interesse und praktischer Bedeutung, weil dieser Umstand dienen kann als Mittel zur Konstitutionsbestimmung. Es läßt sich sehr leicht in gewissen Fällen durch die Sulfitreaktion feststellen, welche von zwei möglichen Säuren vorliegt, ob z. B. 1, 2- oder 1, 4-Naphtholsulfonsäure, indem die 1, 2-Säure absolut nicht, die 1, 4-Säure hingegen sehr glatt mit Sulfiten reagiert.

Was die Verbindungen der β-Naphtholreihe anlangt, so hat sich gezeigt, daß auch hier ähnliche Ausnahmen bestehen, und zwar reagieren nicht mit Bisulfit alle Derivate des β-Naphthols, bei welchen die Sulfogruppe in der 4-Stellung, also in m-Stellung steht. Die 2, 4-Naphtholsulfonsäure und alle ihre Derivate sind infolgedessen gegenüber den Sulfitreaktionen beständig, d. h. sie liefern weder Schwefligsäureester noch durch deren Vermittlung Aminoverbindungen. Man kann also auch hier wieder die Sulfitreaktionen zur Trennung und Erkennung benutzen.

Phenol selbst und die Phenolsulfonsäuren reagieren nicht oder nur außerordentlich träge; nur Resorzin ist reaktionsfähig gegenüber Sulfiten. Am reaktionsfähigsten sind die Naphthole.

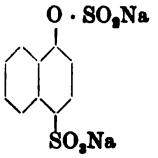
Befinden sich zwei Hydroxylgruppen im Naphthalinkern (1), so ist es möglich, eine solche Verbindung zunächst durch gelinde Einwirkung von Ammoniak und Ammonsulfit in eine Aminooxyverbindung (2) überzuführen; bei stärkerer Einwirkung entsteht, indem sich der Prozeß der Amidierung ein zweites Mal vollzieht, das entsprechende Naphthylendiamin (3).

$$(1)\quad R\langle^{OH}_{OH} \rightarrow R\langle^{OH}_{NH_2} \quad (2) \rightarrow R\langle^{NH_2}_{NH_2} \quad (3)$$

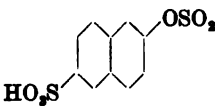
Ersetzt man das Ammoniak durch ein Amin, $R' \cdot NH_2$, so verläuft die Reaktion, wie erwähnt, ganz analog. Es entstehen also, wenn man in Gegenwart von Sulfit Amine auf Phenole (Naphthole), $R \cdot OH$, einwirken läßt, die entsprechenden sekundären Amine, $R \cdot NH \cdot R'$. Wendet man als Amin ein aliphatisches Amin an, so reagiert dieses in gleicher Weise wie Ammoniak; die Amine sind den gleichen Ausnahmen unterworfen wie Ammoniak, wenn infolge einer zur α-Hydroxylgruppe o- oder m-ständigen Sulfogruppe oder einer zur β-Hydroxylgruppe m-ständigen Sulfogruppe die Reaktion wegen mangelnder Esterbildung versagt.

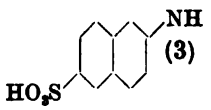
Wieder anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn es sich darum handelt, an Stelle von Ammoniak aromatische Amine, z. B. Anilin, anzuwenden. In diesem Falle tritt eine sehr eigenartige, theoretisch ebenfalls nur schwer zu erklärende Erscheinung auf. Wenn man z. B. die sonst so reaktionsfähige 1, 4-Naphtholsulfonsäure mit überschüssigem Anilin + Bisulfit erhitzt, so erhält man zwar den Schweflig-

säureester der 1, 4-Naphtholsulfonsäure (1) als normalen Zwischenkörper, wie ja in allen Fällen, wenn man auf dieses reaktionsfähige Phenol Sulfite einwirken läßt. Aber während dieser Zwischenkörper sehr leicht mit Ammoniak und auch mit aliphatischen Aminen reagiert, derart, daß die entsprechende primäre oder sekundäre Aminoverbindung entsteht, verhält sich dieser Schwefligsäureester durchaus

(1) 

reaktionslos gegenüber Anilin oder sonstigen aromatischen Aminen. Verwendet man an Stelle von 1, 4-Naphtholsulfonsäure die isomere 2, 6-Naphtholsulfonsäure, so entsteht, wie zu erwarten, der analoge Schwefligsäureester (2), aber dieser reagiert überraschenderweise ganz normal, d. h. er wird durch Anilin übergeführt in die entsprechende Aminoverbindung, und es entsteht demgemäß die 2, 6-Phenylnaph-

(2) 

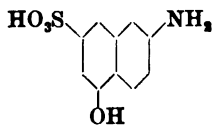
$+ H_2N \cdot C_6H_5 \rightarrow$ 

(3) $+ NaHSO_3$

thylaminsulfonsäure, die sog. Phenyl-Brönnersäure (3). Die Bildung von Arylidoverbindungen erfolgt demnach unter der Einwirkung von Sulfiten nur in der β-Reihe, während die α-Reihe vollkommen versagt. Dieser Umstand kann zur Trennung und Erkennung dienen, aber auch noch in anderer Richtung bedeutungsvoll werden.

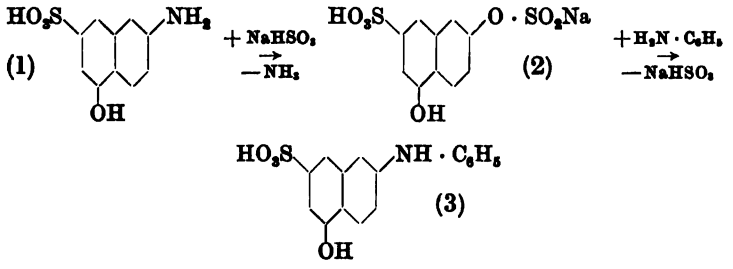
Dies sei an zwei Beispielen erläutert, in welchen sich die Ausnahmen der Sulfitreaktion als nützlich erwiesen haben, nämlich an der J-Säure und der γ-Säure.

Wie werden sich die beiden auxochromen Gruppen (OH und NH_2) verhalten, wenn man auf die J-Säure, die 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfonsäure (4), Anilin + Sulfit einwirken läßt? Die OH-Gruppe in 5-Stellung

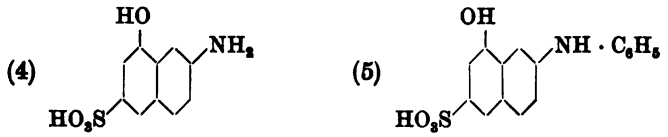
(4) 

ist durch die m-ständige Sulfogruppe in der 7-Stellung (siehe S. 192f.) vollständig geschützt; an ihr wird sich daher keine Reaktion vollziehen; es wird sich weder ein Schwefligsäureester bilden, noch würde dieser, als α-Naphtolderivat (siehe oben), mit Anilin in Reaktion treten können. Dagegen wird die Aminogruppe in 2-Stellung die Entstehung eines

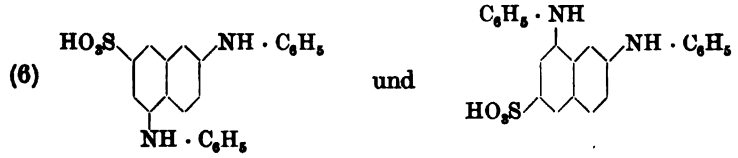
Schwefligsäureesters ermöglichen, und der Schwefligsäureester (2) wird durch das aromatische Amin in eine Arylidoverbindung, die Phenyl-J-Säure, übergeführt werden (3). In ganz analoger Weise entsteht aus



der γ-Säure (4) die Phenyl-γ-Säure (5), da in diesem Falle die OH-Gruppe in 8 durch die m-ständige Sulfogruppe in 6 geschützt, d. h. Sulfiten gegenüber reaktionsunfähig gemacht wird, während die Aminogruppe in 2-Stellung auch hier wieder, wie bei der J-Säure, die Arylierung vermittelt, d. h. (siehe auch S. 196) nach vorhergegangener Esterbildung durch den Anilinrest ersetzt wird.



Man sieht also, daß diese Ausnahmen, welche eine Beschränkung der Reaktion zu sein scheinen, in gewissen Fällen außerordentlich wichtig und erwünscht sind. Würden die beiden auxochromen Gruppen der J-Säure oder γ-Säure unterschiedslos in gleicher Weise gegenüber Sulfiten + aromatischen Aminen reagieren, so wäre die Entstehung der obenerwähnten, technisch wertvollen Arylderivate, der Phenyl-J-Säure und der Phenyl-γ-Säure, auf dem Wege der Sulfitreaktion nicht möglich. Es würden die beiden Dianilido-Naphthalinsulfonsäuren (6)

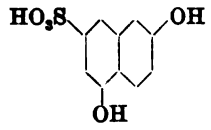


entstehen, über deren technische Brauchbarkeit nichts bekannt ist. Es tritt sozusagen eine selektive Wirkung, scheinbar des Ammoniaks und der Amine, tatsächlich aber der Sulfite oder Schwefligsäureester ein. Hiervon wird auch später noch bei der Darstellung der Phenole und Naphthole aus den Aminen die Rede sein.

Es ist im allgemeinen notwendig, um ein Phenol, R · OH, in einer einzigen Operation in ein Amin, R · NH_2 bzw. R · NH · R', überzuführen, das neutrale Sulfit des Ammoniaks oder des betreffenden

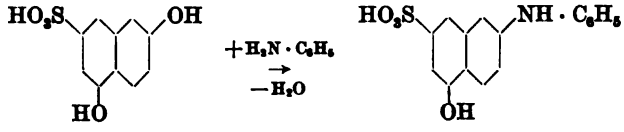
Amins, $R' \cdot NH_2$, einwirken zu lassen. Handelt es sich aber um die Kondensation eines Phenols mit einem aromatischen Amin, z. B. mit Anilin, so empfiehlt es sich, statt des leicht zersetzlichen Anilinsulfits eine Mischung aus gewöhnlichem Bisulfit + Anilin anwenden. Anilin beteiligt sich zunächst an der Reaktion nicht, sondern es entsteht in der ersten Phase aus dem Phenol mit Bisulfit der Schwefligsäureester, $R \cdot O \cdot SO_2Na$, und dieser erst wird durch das Anilin zersetzt und übergeführt in das entsprechende sekundäre Amin, $R \cdot NH \cdot C_6H_5$. Es machen sich im Verhalten des Bisulfits gegen die arylierten Amine und ihre Abkömmlinge, wie z. B. die Phenyl-J-Säure oder die Phenyl-γ-Säure, gewisse Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts zugunsten dieser Arylderivate bemerkbar, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Es sei jedoch noch auf folgendes hingewiesen: Da man, gemäß den Darlegungen auf S. 191, auch aus einem primären Amin durch Bisulfit unter Abspaltung von Ammoniak einen Schwefligsäureester erzeugen kann, so lassen sich Arylidoverbindungen, z. B. solche mit der Gruppe $NH \cdot C_6H_5$, darstellen sowohl aus der entsprechenden Hydroxylverbindung als auch aus der entsprechenden Aminoverbindung, wenn man die entsprechende Hydroxyl- oder Aminoverbindung mit Bisulfit und Anilin erhitzt. Die J-Säure läßt sich demnach mit dem gleichen Erfolge wie die entsprechende Hydroxylverbindung, d. h. die Dioxysäure 2, 5, 7 von der Formel (1), die aber in reiner Form technisch nicht leicht zugänglich ist, für die Zwecke der Arylierung verwenden.

(1)



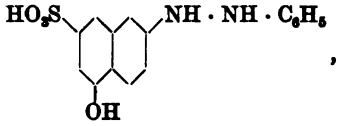
Die Reaktion zwischen der J-Säure (oder der entsprechenden Dioxysäure) und Bisulfit + Anilin geht demnach, wenn man nur das Endergebnis betrachtet, scheinbar so vor sich, als wäre Bisulfit gar nicht an ihr beteiligt, sondern nur Anilin, und als hätte lediglich nach der Gleichung (2) eine Kondensation stattgefunden. Die entsprechende

(2)



Arylidoverbindung, $R \cdot NH \cdot Aryl$, wird gebildet scheinbar nur unter Austritt von Ammoniak, wenn man ein Amin anwendet, oder unter Austritt von Wasser, wenn man eine Hydroxylverbindung anwendet. Tatsächlich aber wirkt in beiden Fällen zunächst das Bisulfit esterifizierend ein, und erst der Ester wird in sekundärer Reaktion durch das Anilin zerlegt, wobei dann die entsprechende Anilidoverbindung entsteht.

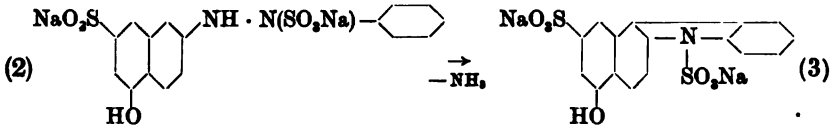
Eine ganz eigenartige Erweiterung erfährt die Amidierungsreaktion mittels der Sulfite, wenn man Ammoniak durch aromatische Hydrazine ersetzt. Wenn man z. B. J-Säure mit Bisulfit und Phenylhydrazin erhitzt, so erhält man durch Vermittlung des entsprechenden Schwefligsäureesters wahrscheinlich zunächst eine Phenylhydrazinoverbindung:



indem NH_2 durch den Rest $NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, den Phenylhydrazinorest, ersetzt wird. Diese Verbindung scheint zunächst in eine N-Sulfonsäure:

$$R \cdot N(SO_3Na)NH \cdot C_6H_5 \quad \text{oder} \quad R \cdot NH \cdot N(SO_3Na) \cdot C_6H_5 \quad (2)$$

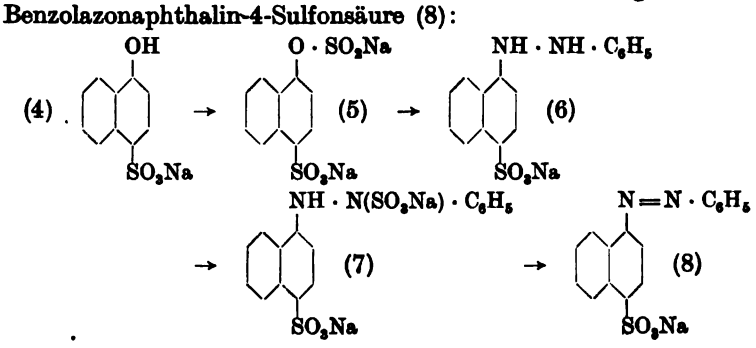
überzugehen und lagert sich dann, ähnlich wie bei der Fischerschen Indolsynthese, um in eine Karbazol-N-Sulfonsäure (3), indem 2 Atome Wasserstoff, je eins in o-Stellung zu den beiden Stickstoffatomen des Hydrazokörpers, mit dem NH als Ammoniak austreten, worauf die beiden Arylreste sich zum Karbazolderivat zusammenschließen:



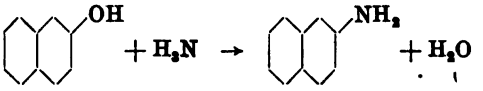
Nach der Einführung einer Phenylhydrazinogruppe in den Naphthalinkern an Stelle einer Aminogruppe bleibt die Sulfitreaktion in vielen Fällen, insbesondere, wenn die auxochrome Gruppe sich in α-Stellung befindet, bei der Stufe $R \cdot NH \cdot N(SO_3Na) \cdot C_6H_5$ stehen. Aus dieser N-Sulfonsäure der Hydrazoverbindung läßt sich durch Behandlung mit Alkali die entsprechende Azoverbindung erhalten:

$$R \cdot NH \cdot N(SO_3Na) \cdot C_6H_5 \xrightarrow[-H_2O]{+NaOH} R \cdot N = N \cdot C_6H_5 + Na_2SO_3.$$

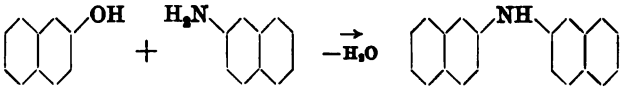
So entsteht z. B. aus der 1, 4-Naphtholsulfonsäure (4) über den SO_3-Ester (5) und die Phenylnaphthylhydrazin-4-Sulfonsäure (6) die N, 4-Disulfonsäure (7) und aus dieser, unter der Einwirkung von Alkali, die Benzolazonaphthalin-4-Sulfonsäure (8):



Was nun die technische Anwendung der Sulfitreaktionen zur Amidierung von Naphtholen anlangt, so sei folgendes bemerkt: Der Umstand, daß bei der Nitrierung des Naphthalins die Nitrogruppe fast ausschließlich in die α- und nicht in die β-Stellun geintritt (vgl. S. 105), macht es erklärlich, daß β-Naphthylamin und seine Derivate auf dem gewöhnlichen Wege, durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen, in der Regel nicht zu erhalten sind; sie müssen daher auf anderem Wege gewonnen werden, und das nächstliegende ist die Darstellung aus β-Naphthol und seinen Abkömmlingen. Dieser Weg ist tatsächlich der heute allein in Betracht kommende. Insbesondere wird das β-Naphthylamin dargestellt aus β-Naphthol (1). Dieser Prozeß wurde schon seit vielen Jahren ausgeübt, ehe man die Sulfitreaktion kannte, und zwar in der Weise, daß man β-Naphthol mit Ammoniak

(1) 

auf höhere Temperatur erhitzte (1). Diese Operation erforderte nach dem früheren Verfahren jedoch mehrere Tage und eine Temperatur von etwa 150°. Man erhielt dabei kaum mehr als 50% β-Naphthylamin, während ein großer Teil des β-Naphthols unverändert blieb. Daneben entstanden infolge der langandauernden Einwirkung bei der hohen Temperatur einige Prozent β,β-Dinaphthylamin durch Kondensation von β-Naphthol mit β-Naphthylamin:



Wenn man hingegen die Kondensation des β-Naphthols mit Ammoniak in Gegenwart einer wässerigen Ammonsulfitlösung ausführt, so geht der Prozeß in wesentlich kürzerer Zeit vor sich, und man erhält außer geringen Mengen Dinaphthylamin eine sehr gute Ausbeute an β-Naphthylamin. Einer Abtrennung unveränderten β-Naphthols bedarf es in der Regel nicht. Ähnlich wie β-Naphthol reagieren die β-Naphtholsulfonsäuren und andere β-Naphtholabkömmlinge.

Bereits früher (siehe S. 84) wurde die Reaktion angeführt, welche entspricht der Gleichung: $R \cdot Cl + NH_3 \rightarrow R \cdot NH_2 + HCl$. Wenn man statt Ammoniak ein Amin, $R' \cdot NH_2$, anwendet, so erhält man ein sekundäres Amin, entsprechend der Gleichung:

$$R \cdot Cl + H_2N \cdot R' \xrightarrow[-HCl]{} R \cdot NH \cdot R'.$$

Bei der Besprechung der Reaktionen der Chlorderivate wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Reaktion eine gewisse Beweglichkeit des Chlors voraussetzt, welche erhöht wird durch negative Substituenten im aromatischen Kern. Ist das Chlor an sich nicht beweglich, so wird die Reaktion befördert durch den Zusatz von Katalysatoren (metallisches Kupfer und Kupfersalze).

Diese Reaktion hat neuerdings in der zuletzt angedeuteten erweiterten Form eine gewisse Bedeutung erlangt auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe (siehe S. 85f.); sie findet auf anderen Gebieten nur dann Verwendung, wenn dieses Verfahren gegenüber den bisherigen gewisse Vorteile bietet. Erinnert sei z. B. an die Überführung des p-Nitrochlorbenzols in p-Nitranilin (siehe S. 89).

Es sind dann noch zwei andere Reaktionen von geringerer Bedeutung zu erwähnen. Die eine entspricht der Gleichung:

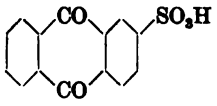
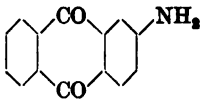
$$R \cdot SO_3Na + 2NH_3 \rightarrow R \cdot NH_2 + NH_4SO_3Na$$

und ähnelt daher einer anderen, die soeben eingehend erörtert wurde. Man hat nämlich in den Sulfonsäuren, $R \cdot SO_3Na$, die Isomeren der Schwefligsäureester, $R \cdot O \cdot SO_2Na$, und einen analogen Übergang in das Amin, $R \cdot NH_2$, wie bei diesen gemäß dem bekannten Schema (siehe S. 190):

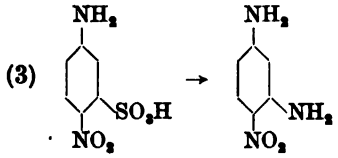
$$R \cdot O \cdot SO_2Na \xrightarrow[-NH_4SO_3Na]{+2NH_3} R \cdot NH_2.$$

Die Reaktion dürfte ihrem Wesen nach immerhin eine etwas andere sein, jedoch ist der Mechanismus bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Eine Variation erfährt diese Reaktion, wenn man statt Ammoniak primäre (besonders aromatische) Amine, anwendet, wobei man sekundäre Amine der allgemeinen Formel $R \cdot NH \cdot R'$ erhält.

Auch diese Reaktion findet in der Anthrachinonreihe in einzelnen Fällen mit Erfolg Anwendung, z. B. bei der Darstellung des β-Aminoanthrachinons (2) aus der Anthrachinon-β-Sulfonsäure (1), weil ein

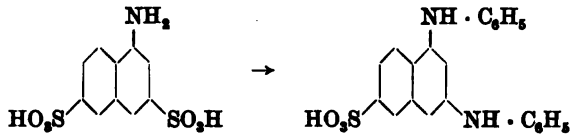
(1)  →  (2)

derartiger Ersatz der Sulfogruppe durch eine Amino- oder Arylidogruppe in der Anthrachinonreihe viel leichter vor sich geht wie in der Naphthalin- und Benzolreihe. Als Beispiel aus der Benzolreihe sei (3)

(3) 

angeführt. Zwar ist der Ersatz von Sulfogruppen durch Anilidogruppen auch in der Naphthalinreihe bei Anwendung höherer Temperaturen (ca. 175°) mehrfach verwirklicht worden, aber die Produkte haben anscheinend keine besondere Bedeutung erlangen können. Die Reaktion ist offenbar in gewissen Fällen begünstigt durch die Stellung der Substituenten, denn es hat sich gezeigt, daß z. B. α-Naphthylaminsulfonsäuren mit m-ständiger Sulfogruppe leichter mit Anilin reagieren, wie

isomere Verbindungen. Es entstehen z. B. Dianilidonaphthalinsulfonsäuren aus den Naphthylamindisulfonsäuren 1, 3, 6 und 1, 3, 7 durch Kondensation mit Anilin und Anilinchlorhydrat:



Im Zusammenhang mit dieser Reaktion sei an eine andere erinnert, die ihr sehr nahe steht: die Einwirkung von Natriumamid, $NaNH_2$, auf aromatische Sulfonsäuren (siehe S. 151). Die Reaktion entspricht der Gleichung:

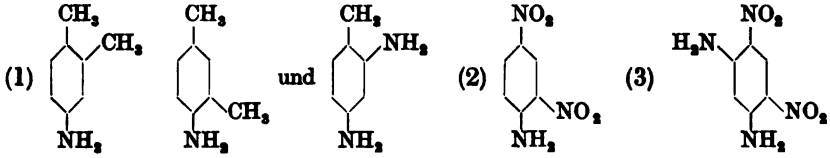
$$R \cdot SO_3Na + H_2N \cdot Na \rightarrow R \cdot NH_2 + Na_2SO_3$$

und verläuft mit großer Heftigkeit. Es treten infolgedessen sehr leicht Nebenreaktionen ein, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

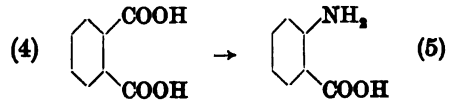
Eine scheinbar sehr naheliegende, tatsächlich aber nur unter besonderen Umständen zu verwirklichende Methode zur Darstellung von Aminen ist gegeben durch das Schema:

$$R \cdot H \xrightarrow[-H_2O]{+HO \cdot NH_2} R \cdot NH_2.$$

Die Kondensation von Hydroxylamin, $HO \cdot NH_2$, mit aromatischen Verbindungen erfolgt in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Aus Benzol entsteht Anilin, aus Toluol erhält man 10% o-Toluidin und 90% p-Toluidin. Die drei Xylole liefern die drei Xylidine (1). Aus m-Dinitrobenzol ist durch einmaligen Eintritt einer Aminogruppe das Dinitranilin (2) und durch Wiederholung der Reaktion das Dinitro-m-Phenylendiamin (3) erhalten worden. Technisch ist die interessante Reaktion ohne Bedeutung.



Zum Schluß sei noch eine Methode erwähnt, die eine Zeitlang ausgedehnte technische Anwendung fand, gegenwärtig aber wohl nicht mehr von Bedeutung ist. Es handelt sich hierbei um die Überführung von Karbonsäuren in Amine: $R \cdot COOH \rightarrow R \cdot NH_2$. Diese Reaktion hat Verwendung gefunden zur Überführung der Phthalsäure (4) in die Anthranilsäure (5), welch letztere als Ausgangsmaterial für die In-



digofabrikation einige Jahre hindurch eine außerordentliche Rolle gespielt hat. Die Reaktion ist in der mannigfachsten Weise variiert worden. Man hat außer den bekannten Zwischenkörpern noch eine Reihe anderer dargestellt, doch sind diese Versuche, so interessant sie in wissenschaftlicher Beziehung sein mögen, technisch ohne Bedeutung geblieben.

Betrachten wir die Reaktionen, die zunächst in der aliphatischen Reihe untersucht wurden, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß bei der Einwirkung von Brom (oder Chlor) auf das Säureamid zunächst ein am Stickstoff bromiertes Amid entsteht:

$$R \cdot CO \cdot NH_2 \xrightarrow[-HBr]{+Br_2} R \cdot CO \cdot NH \cdot Br\,.$$

Hinsichtlich des weiteren Überganges des halogenisierten Amids in das Amin kann man zweifelhaft sein. Als Hypothese darf man vielleicht annehmen, daß zunächst der Zwischenkörper $R \cdot CO \cdot N=$ entsteht, da

$$(1)\quad R \cdot CO \cdot N\langle^{H}_{Br} \xrightarrow[-HBr]{} R \cdot CO \cdot N=$$

die Reaktion in Gegenwart von Alkali vor sich geht, welches Halogenwasserstoff abzuspalten vermag (1). Die Verbindung:

$$R \cdot CO \cdot N= \quad \text{oder} \quad {}^{R}_{=N}\!\rangle CO$$

wird sich leicht umlagern:

$$\begin{matrix} R \\ =N \end{matrix}\!\rangle CO \rightarrow \begin{matrix} R \\ | \\ N \end{matrix}\!\diagup CO$$

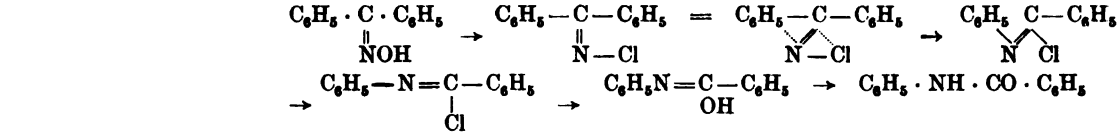
in das Isomere $R \cdot N = CO$, ein Alkyl- oder Arylzyanat. Dieses Zyanat kann einerseits durch Anlagerung von Wasser übergehen in eine Stickstoffkarbonsäure, welche dann weiter, durch Abspaltung von Kohlensäure, übergeht in das Amin:

$$R \cdot N = CO + H_2O \rightarrow R \cdot NH \cdot COOH \xrightarrow{}_{-CO_2} R \cdot NH_2,$$

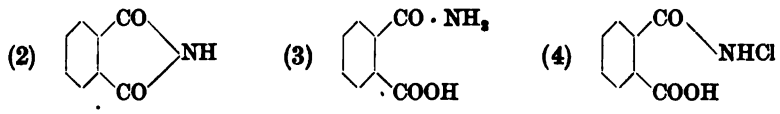
und andererseits wird durch die Annahme der Zyanatbildung eine Reaktion erklärlich, welche stattfindet, wenn nur 1 Mol. Halogen auf 2 Mol. Säureamid einwirkt. Es reagiert nämlich dieses hypothetische Zwischenprodukt $R \cdot N = CO$ mit einem zweiten Molekül des Säureamids $R \cdot CO \cdot NH_2$ in der Weise, daß sich das Zyanat an das Säureamid anlagert, wodurch ein Azylharnstoff der Konstitution $R \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot R$ entsteht. Ein derartiger Körper bildet sich z. B. als Nebenprodukt bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 2 Mol. Azetamid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$, wobei das eine Molekül Azetamid übergeht in das Isozyanat $CH_3 \cdot N = CO$, während das andere sich an das Isozyanat zu der Verbindung $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, dem sog. Azetylmonomethylharnstoff addiert:

$$\begin{matrix} \diagup N \cdot CH_3 \\ CO \\ H \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \diagup NH \cdot CH_3 \\ CO \\ \diagdown NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

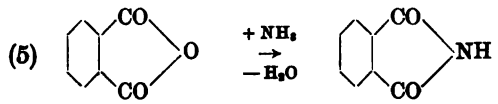
Die eben geschilderte Reaktion hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der sog. Beckmannschen Umlagerung, bei der aus Benzophenonoxim z. B. entsprechend den folgenden Reaktionsphasen das Benzanilid oder Benzoylanilin entsteht:



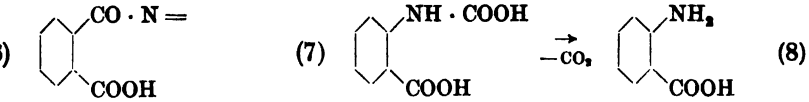
Wendet man die Hofmannsche Reaktion auf das Phthalimid (2) an, so entsteht aus dem Phthalimid bzw. aus der Phthalaminsäure (3), falls man unterchlorigsaures Natron (in Form von Natronlauge + Chlor) verwendet, als Zwischenprodukt die Verbindung (4). Das Phthalimid



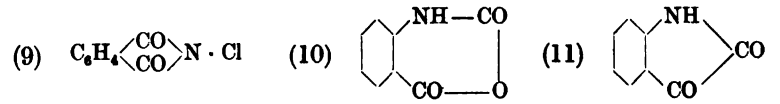
entsteht in einfacher Weise durch die Einwirkung von Ammoniak auf Phthalsäureanhydrid (5). Phthalimid wird in Gegenwart von Alkali mit Chlor behandelt, und man kann annehmen, daß dabei zunächst durch das Alkali eine Aufspaltung in die eben genannte Phthalamin-



säure (3) eintritt. Als hypothetische Zwischenphase entsteht die obenerwähnte, dem Symbol R · CO · NHCl entsprechende Verbindung (4), und aus dieser, durch Abspaltung von HCl, die gleichfalls noch hypothetische, ungesättigte und daher äußerst reaktionsfähige Verbindung (6), welche sich sofort unter Addition von H_2O umlagert in die Anthranilkarbonsäure oder Karboxyanthranilsäure (7) und, unter Abspaltung von Kohlensäure (in Form von Natriumkarbonat), Anthranilsäure (8) liefert.



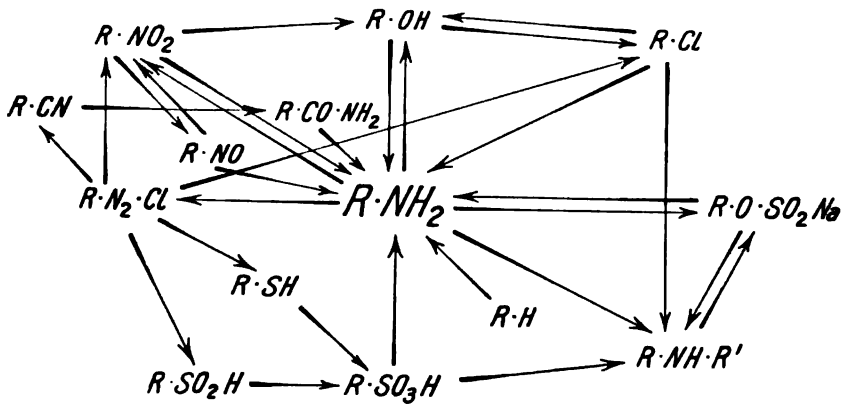
Man kann die Anthranilokarbonsäure in Form ihres Esters ziemlich leicht fassen, wenn man auf das Halogenphthalimid (9) alkoholisches Alkali einwirken läßt. Das Anhydrid der Karboxyanthranilsäure ist die sog. Isatosäure (10). Diese Verbindung steht dem Isatin bzw. Pseudoisatin (11) nahe, und daher rührt auch der Name. Derartige



N-Karbonsäuren wie die Verbindung (7) oder ihre Ester sind auch in der Fettreihe leicht erhältlich, wie z. B. die Urethane: $R \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. Sie können leicht verseift werden und gehen dabei unter Abspaltung von CO_2 in die entsprechenden Amine über. Die Hofmannsche Reaktion hat in der Technik bisher wohl nur für die Darstellung der Anthranilsäure eine Zeitlang in Benutzung gestanden.

Was nun die Umwandlungen der Amine anlangt, so ist als eine der wichtigsten Reaktionen die Überführung der Amine in die entsprechenden Phenole, $R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot OH$, anzuführen, von der später noch die Rede sein wird. Die umgekehrte Reaktion, die Überführung der Phenole in Amine, $R \cdot OH \rightarrow R \cdot NH_2$, haben wir bereits kennen

Übersicht über die Entstehung und Umwandlung der Aminoverbindungen.



gelernt (siehe S. 189ff.). Auch wurde schon darauf hingewiesen, daß in vielen Fällen beide Reaktionen erleichtert werden durch die Bildung von Schwefligsäureestern, $R \cdot O \cdot SO_2Na$, die als Zwischenprodukte entstehen bei der Einwirkung von Sulfiten aus den Phenolen wie auch aus den Aminen, und die umgekehrt durch Verseifung mittels Alkali in Phenole, andererseits durch die Einwirkung von Ammoniak in Amine übergeführt werden können (siehe Schema S. 192).

Eine weitere Reaktion der Amine beruht auf ihrer Überführbarkeit in Nitroverbindungen durch Oxydation: $R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot NO_2$. Technisch viel wichtiger aber ist, wie gezeigt wurde, die Umkehrung dieser Reaktion, nämlich die Überführung der Nitroverbindungen in die Aminoverbindungen durch Reduktion. Ferner erhält man durch Diazotieren der Amine mittels Nitrit und Salzsäure die entsprechenden Diazoniumchloride und aus den Diazoniumhalogeniden durch Erhitzen in Gegenwart von Kupferhalogenüren die entsprechenden kernhalogenisierten Derivate.

Ferner kann man diese Diazoniumverbindungen in Merkaptane überführen: $R \cdot N_2 \cdot Cl \rightarrow R \cdot SH$ (siehe S. 142) einerseits und in Sulfinsäuren: $R \cdot N_2 \cdot Cl \rightarrow R \cdot SO_2H$ andererseits, wozu die Gegenwart von Kupfer oder Cu-Salzen erforderlich ist (siehe S. 141).

Von den hier angeführten Reaktionen ist ein großer Teil bereits besprochen worden, so daß näheres Eingehen an dieser Stelle nicht mehr erforderlich ist.

g) Darstellung von Hydroxylverbindungen.

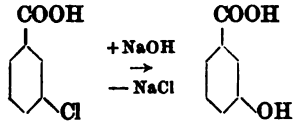
Es ist bisher ein technisch noch ungelöstes Problem, durch eine glatt verlaufende unmittelbare Oxydation einen Kernwasserstoff gerade der einfachsten aromatischen Verbindungen durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. Dies wäre der einfachste Weg, um Kohlenwasserstoffe von der Art des Benzols oder Naphthalins in Phenole überzuführen $R \cdot H \rightarrow R \cdot OH$. Die Lösung dieses Problems würde ohne Zweifel einen sehr großen technischen Erfolg darstellen. Man ist bisher gerade für die einfachsten aber wichtigsten Fälle in der Regel auf Umwege angewiesen. Bemerkt sei, daß vereinzelt derartige unmittelbare Oxydationen ausgeführt wurden, technisch aber belanglos geblieben sind; z. B. läßt Phenol sich durch Persulfat in Hydrochinon (also eine Monohydroxylverbindung in eine Dihydroxylverbindung) überführen. Ferner erhält man aus Benzol durch elektrolytische Oxydation, neben Phenol und Hydrochinon, das o-Dioxybenzol (Brenzkatechin), aus Toluol und Sauerstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid das m-Kresol sowie in analoger Weise, und zwar in der Kalischmelze aus Benzoesäure die m-Oxybenzoesäure. Übrigens ist schmelzendes Kali ein besonders leicht zu Oxydationsprodukten führendes Mittel, ein Umstand, der wohl zu berücksichtigen ist, falls man, wie dies bei der Erforschung der Konstitution organischer Verbindungen (z. B. natürlicher Farbstoffe) vielfach geschieht, durch schmelzendes Kali eine Zerlegung des Moleküls in seine Bestandteile herbeizuführen trachtet. Auch in der Alizarinreihe gibt es Reaktionen, welche scheinbar derartige unmittelbare Oxydationen aromatischer Verbindungen gestatten, wie sie durch das Symbol $R \cdot H + O \rightarrow R \cdot OH$ dargestellt werden können. Die technische Anwendung dieser übrigens gar nicht so einfachen Reaktion ist aber fast ausschließlich auf die Alizarinreihe beschränkt. In den vielen wichtigen Fällen der Benzol- und Naphthalinreihe ist sie bis jetzt mit technischem Erfolg nicht anwendbar.

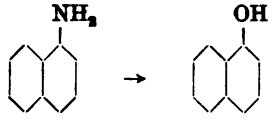
Eine zweite Möglichkeit, zu Hydroxylverbindungen zu gelangen, besteht in der Überführung der Halogenderivate in die zugehörigen Phenole, eine Reaktion, die etwa der Gleichung $R \cdot Cl + NaOH \rightarrow R \cdot OH + NaCl$ entspricht. Dieser Ersatz geht in gewissen Fällen bekanntlich (siehe S. 81) verhältnismäßig leicht vor sich, nämlich beim Vorhandensein negativer Gruppen in o- und p-Stellung zum Halogen. Aber in anderen Fällen verläuft die Reaktion erheblich träger, so daß man eine Art Alkalischmelze anwenden muß, um das Chlor durch

Hydroxyl zu ersetzen (1). Man hat sich über die technische Bedeutung und Tragweite dieser Reaktion früher doch wohl getäuscht und wendet sie auf dem Naphthalingebiet gegenwärtig nur in verhältnismäßig seltenen Fällen an.

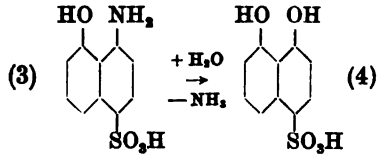
Von viel größerer Bedeutung ist die schon mehrfach erwähnte Überführung von Aminogruppen in Hydroxylgruppen. Der Ersatz der Amino- durch Hydroxylgruppen und die Leichtigkeit, mit der er vor sich geht, ist in weitgehendem Maße abhängig von der Konstitution der Amine. Es gibt Amine, die sich mit der größten Leichtigkeit in Hydroxylverbindungen überführen lassen, ja die kaum existenzfähig sind in heißem Wasser, weil unter diesen Umständen schon eine Hydrolyse eintritt, welche die Abspaltung von Ammoniak zur Folge hat. Zu den leicht hydrolysierbaren Substanzen gehören auch die Diamine und Triamine, wie z. B. 1, 8-Naphthylendiamin, m-Phenylendiamin und 1, 3, 5-Triaminobenzol. Schon etwas schwieriger reagieren o-Aminophenol und o-Phenylendiamin, die durch Säuren zu Brenzkatechin hydrolysiert werden.

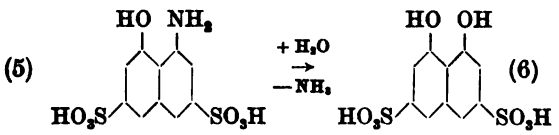
Ein wichtiger Fall, in dem man sich der Hydrolyse bedient, ist z. B. das α-Naphthylamin, welches technisch nur durch Reduktion des α-Nitronaphthalins, ähnlich wie Anilin aus Nitrobenzol, dargestellt wird. Durch Hydrolyse des schwefelsauren Salzes, allerdings bei höherer Temperatur (unter Druck), kann es ziemlich glatt in α-Naphthol übergeführt werden (2). Die Hydrolyse der Amine, zu der in

(1) 

(2) 

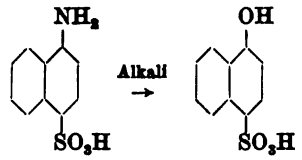
einzelnen Fällen schon Erhitzen mit Wasser genügt, wird in der Regel erheblich befördert durch Hinzufügen von Säuren oder Alkalien. Mehrere wichtige Dioxynaphthalinsulfonsäuren lassen sich auf diese Weise durch Erhitzen der entsprechenden Aminonaphtholsulfonsäuren erhalten; so z. B. geht die 1, 8, 4-Aminonaphtholsulfonsäure (3) schon beim Erhitzen mit verdünntem Alkali über in die entsprechende Dioxysäure (4); ebenso verhält sich die H-Säure (5), aus der auf dem gleichen Wege die Chromotropsäure (6) erhalten werden kann. In





der Technik bewirkt man die Hydrolyse vorzugsweise wenn irgend möglich mittels der Alkalien, obwohl diese teurer sind wie die Mineralsäuren (Salzsäure und Schwefelsäure). Denn das Erhitzen mit verdünnten Säuren würde die metallenen Gefäße, die bei derartigen, mit höheren Drucken verknüpften Operationen vornehmlich in Betracht kommen, sehr stark angreifen. In allen Fällen daher, in denen sich in der Technik Säuren vermeiden lassen, geschieht dies, selbst dann, wenn die Ersatzmittel etwas teurer sind.

Ein Fall, der noch besondere Erwähnung verdient, ist vielleicht die Überführung der Naphthionsäure in die 1, 4-Naphtholsulfonsäure durch Erhitzen mit Alkali (1). Dieses Verfahren ist wohl eine Zeit-

(1) 

lang das beste zur Herstellung der 1, 4-Naphtholsulfonsäure gewesen, bis es durch das Sulfitverfahren überholt wurde. Es bedarf übrigens in diesem Fall ziemlich starker, etwa 40 proz. Natronlauge und einer Temperatur von etwa 150°, um Ammoniak abzuspalten. — Diese Beispiele dürften genügen, um zu zeigen, wie mannigfaltig sich diese hydrolytischen Verfahren technisch gestalten.

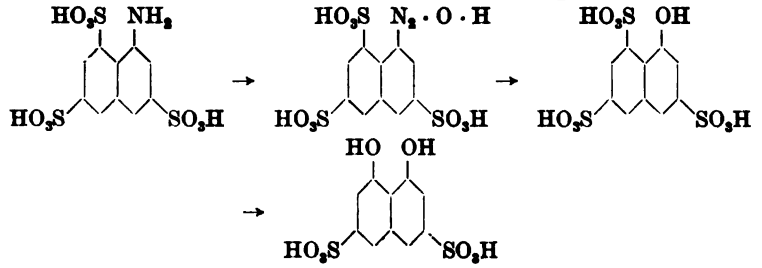
Ein anderes sehr wichtiges Verfahren, das eine Zeitlang viel angewendet wurde und in einzelnen Fällen auch heute noch in beträchtlichem Umfange Anwendung findet, bedient sich des Umweges über die Diazoniumverbindungen. Es ist also gekennzeichnet durch die beiden Phasen: Diazotieren und Verkochen oder Umkochen. Da bekanntlich bei der Anwendung der Diazoniumchloride die Gefahr besteht, daß wenigstens teilweise Chlor an Stelle der NH_2-Gruppe eintritt (siehe S. 77), so zieht man vor, die Diazoniumsulfate anzuwenden. Dementsprechend wurde z. B. die Naphthionsäure in Gegenwart von Schwefelsäure diazotiert und durch Umkochen übergeführt in die 1, 4-Naphtholsulfonsäure. Dieses Verfahren hat neben dem obenerwähnten Verfahren, das auf der Hydrolyse durch Alkali beruht, gleichfalls lange Jahre hindurch Anwendung gefunden, verläuft aber nicht so glatt wie das hydrolytische.

Hierbei sei auf einen ganz allgemeinen Gesichtspunkt hingewiesen, der zu beobachten ist bei der Überführung von Aminen in Phenole (und Naphthole) auf dem Wege über die entsprechenden Diazoniumverbindungen. Die Diazoniumverbindungen haben die Fähigkeit, sich mit Phenolen und Naphtholen zu kuppeln. Wenn also 1 Mol. der Diazoniumverbindung übergeführt werden soll in das entsprechende Naphtholderivat und die Reaktion ist zur Hälfte vorgeschritten, so befindet sich im Reaktionsgemisch $^1/_2$ Mol. der Diazoniumverbindung, $R \cdot N_2 \cdot OH$, neben $^1/_2$ Mol. des Naphtholabkömmlings, $R \cdot OH$. Diese

beiden Komponenten können sich unter geeigneten Umständen vereinigen zu einem Azofarbstoff (1), und es ist leicht verständlich, daß mit großer Sorgfalt Vorkehrungen getroffen werden müssen, um diese Azofarbstoffbildung zu verhindern. Das geschieht, ganz allgemein gesagt, dadurch, daß man die Reaktionsbedingungen so gestaltet, daß eine Kupplung nicht eintreten kann. Die Kupplung der Diazoniumverbindung mit dem Naphtholabkömmling, $R \cdot OH$, tritt nur dann ein, wenn das Reaktionsgemisch nicht zu sauer ist, also nur bei schwach saurer, neutraler oder alkalischer Reaktion. Wenn das Gemisch aber stark sauer ist, z. B. entsprechend einer 5proz. Schwefelsäure, dann wird es gelingen, die Azofarbstoffbildung nahezu

$$R \cdot \overset{OH}{\underset{|}{N}} \equiv N + R \cdot OH \rightarrow R \cdot N = N \cdot R \cdot OH \qquad (1)$$

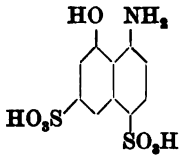
vollkommen auszuschließen. Falls also derartige Umkochungen vorgenommen werden sollen, so muß durch ausreichende Azidität die Kupplung, auch bei höherer Temperatur, verhindert werden. Der Verlauf der Umkochung wird dann etwa der folgende sein: Die Menge der Diazoniumverbindung, $R \cdot N_2 \cdot OH$, wird beständig abnehmen und die Menge des Phenols oder Naphthols in gleichem Maße beständig zunehmen. Es gibt infolgedessen einen Zeitpunkt, wo von beiden Komponenten etwa 50% vorhanden sind. Dies ist der kritischste von allen, weil er für eine Farbstoffbildung der günstigste ist. Die Anwendung stärkerer Schwefelsäure ist allerdings auch gewissen Beschränkungen unterworfen; wendet man eine zu starke Schwefelsäure an, so besteht die Gefahr, daß z. B. bei der 1, 4-Naphtholsulfonsäure die Sulfogruppe abgespalten wird, was nicht nur eine Verminderung der Ausbeute, sondern gleichzeitig auch eine Verunreinigung des Hauptproduktes, in diesem Falle mit α-Naphthol, zur Folge hat; die auf diese Weise durch Umkochung erhältliche 1, 4-Naphtholsulfonsäure ist übrigens erfahrungsgemäß bei weitem nicht so rein wie die, welche bei Anwendung der Bisulfitreaktion entsteht. Als Beispiel eines Falles, in welchem die Umkochung einer Diazoniumverbindung auch heute noch technische Anwendung findet, sei das Verfahren zur Darstellung der Chromotropsäure erwähnt (siehe S. 115), die man erhalten kann dadurch, daß man die 1, 3, 6, 8-Naphthylamintrisulfonsäure diazotiert und zur Naphtholtrisulfonsäure umkocht, worauf diese dann weiterhin verschmolzen wird zur Chromotropsäure:



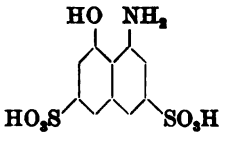
Ein anderer wichtiger Fall ist die Darstellung der ε-Säure aus der 1, 3, 8-Naphthylamindisulfonsäure (siehe S. 109).

Die Bisulfitreaktion ist aus schon früher erwähnten Gründen bei der ε-Säure nicht anwendbar; dagegen lassen sich zahlreiche Mono- und Dioxyverbindungen der Naphthalinreihe mittels der Bisulfitreaktion aus den entsprechenden Amino-, Aminooxy- und Diaminoverbindungen gewinnen. Die K-Säure (1) ist der Bisulfitreaktion zugänglich, während die isomere H-Säure (2) sich mittels Bisulfit nicht in die entsprechende Peri-Dioxysäure überführen läßt, ein Umstand, von dem man zu analytischen Zwecken Gebrauch machen kann.

(1)



(2)



Die Darstellung des α-Naphthols kann technisch auf zweierlei Weise erfolgen, indem man entweder die Naphthalin-α-Sulfonsäure verschmilzt (siehe unten) oder aber ausgeht vom α-Naphthylamin (siehe S. 105). Es kommt auf die besonderen Umstände an, ob man die eine oder andere Möglichkeit bevorzugt; jedenfalls spielt die Darstellung des α-Naphthols aus dem α-Naphthylamin durch Erhitzen mit Schwefelsäure eine gewisse Rolle, während die Bisulfitreaktion für α-Naphthol praktisch ohne Bedeutung ist. α-Naphthol ist, wie schon erwähnt, ein wertvolles Zwischenprodukt insbesondere für die Darstellung von Naphtholgelb S (siehe S. 124).

Eine der wichtigsten Methoden für die Darstellung von aromatischen Phenolen ist die sog. „Alkalischmelze" der sulfonsauren Salze, ein Vorgang, der sich ausdrückt in der Formel:

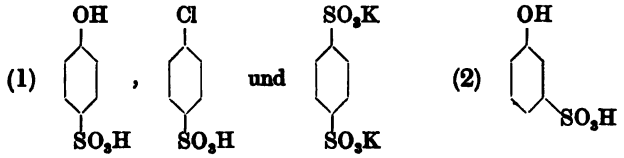
$$R \cdot SO_3Na + NaOH \rightarrow R \cdot OH + Na_2SO_3 .$$

Man kann sich den Reaktionsverlauf, allerdings nur scheinbar, sehr einfach klarmachen am Beispiel der Benzolsulfonsäure. Wenn man diese mit Alkali schmilzt, so erhält man Natriumsulfit und Phenol:

$$C_6H_5 \cdot SO_3Na + NaOH \rightarrow C_6H_5 \cdot OH + Na_2SO_3 .$$

Der Prozeß verläuft rein äußerlich betrachtet in der Weise, daß das Natrium des NaOH an SO_3Na und das OH an den Benzolkern wandert. Tatsächlich dürfte aber wohl der Reaktionsmechanismus ein ganz anderer sein. Es ist wohl anzunehmen, daß die Wirkung der Alkalischmelze primär darin besteht, daß das sulfonsaure Salz eine Umlagerung erfährt zu einem Schwefligsäureester, daß also $R \cdot SO_3Na$ übergeht in die isomere Verbindung $R \cdot O \cdot SO_2Na$ und daß nun dieser Schwefligsäureester unter der weiteren Einwirkung des Alkalis sich spaltet in das entsprechende Phenol und Sulfit. Ein höchst eigen-

artiges Verhalten zeigen beim Verschmelzen gewisse Benzolderivate, insofern als nicht nur aus der m-Benzoldisulfonsäure das m-Dioxybenzol (Resorzin) erhalten werden kann, sondern auch aus gewissen (o- und) p-Derivaten, wie z. B. aus (1). In letzterem Falle entsteht in der Kalischmelze als Zwischenprodukt die Phenol-m-Sulfonsäure (2).



Die Verschmelzung des benzolsulfonsauren Natrons mit Natronhydrat bei hoher Temperatur erfolgt ziemlich glatt und mit guter Ausbeute; trotzdem ist es vom wirtschaftlichen Standpunkt aus eine schwierige Frage, ob sich die synthetische Darstellung des Phenols aus Benzol empfiehlt. Phenol ist in reichlichen Mengen aus dem Steinkohlenteer zu erhalten, und der Preis des Phenols ist außerordentlich starken Schwankungen unterworfen[1]).

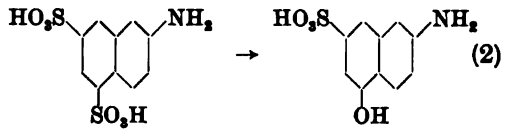
Unabhängig von derartigen Schwankungen der Konjunktur gibt es eine ganze Reihe von Alkalischmelzen, die jahraus, jahrein in ungeheurem Maßstabe vorgenommen werden. Eine der wichtigsten Anwendungen findet die Alkalischmelze bei der Darstellung des β-Naphthols aus der β-Naphthalinsulfonsäure (siehe S. 106). Der Bedarf an β-Naphthol ist außerordentlich groß; β-Naphthol kommt in Betracht: 1. als Ausgangsmaterial für die β-Naphtholsulfonsäuren (siehe S. 124ff.), 2. für die Darstellung von β-Naphthylamin (siehe S. 198), 3. zur Erzeugung von Pararot (siehe S. 382), 4. für die analoge „Entwicklung" von Farbstoffen auf der Faser durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol (siehe S. 380). Der Bedarf an β-Naphthol ist zurzeit wohl nach Millionen von Kilo jährlich zu bemessen.

Für die Darstellung des α-Naphthols kommen nach dem oben Gesagten zwei Möglichkeiten in Betracht: Entweder der Weg Naphthalin → α-Nitronaphthalin → α-Naphthylamin → α-Naphthol oder andererseits Naphthalin → Naphthalin-α-Sulfonsäure → α-Naphthol. Der erstgenannte, scheinbar längere Weg ist neben dem anderen technisch gangbar, weil die im zweiten Falle erforderlichen Mengen Alkali ziemlich teuer sind, während man im ersten Fall Salpetersäure, Eisen und Salzsäure, sowie Schwefelsäure benötigt. Auch dürfte die Schwierigkeit, bei der Benutzung der zweiten Methode die Entstehung von β-Naphthol (aus der isomeren β-Naphthalinsulfonsäure) auszuschließen, nicht ohne Bedeutung sein. — Von Wichtigkeit ist jedoch die Anwendung der Alkalischmelze bei der Erzeugung von Naphtholsulfonsäuren, z. B.

[1]) Vor einigen Jahren ist der Preis, der durchschnittlich etwa 1,10 Mk. für 1 kg beträgt, erheblich unter 1 Mk. heruntergegangen, während er in besonders günstigen Zeiten über 1,50 Mk. gestiegen ist.

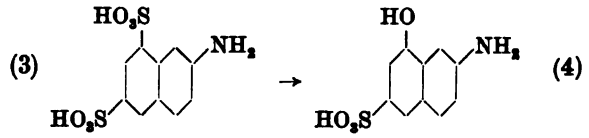
aus der Naphthalin-1, 5- und -2, 7-Disulfonsäure oder aus dem technischen Gemisch der 1, 3, 6- und 1, 3, 7-Naphthalintrisulfonsäure. Insbesondere sei hier hingewiesen auf die wertvollen Aminonaphtholmono- und -Disulfonsäuren, welche aus den entsprechenden Naphthylamindi- und -Trisulfonsäuren durch die Alkalischmelze erzeugt werden. Die wichtigsten unter ihnen, die γ-Säure, J-Säure, M-Säure, K-Säure, H-Säure und S-Säure, sollen an dieser Stelle etwas ausführlicher besprochen werden.

Die J-Säure (2) entsteht aus der 2, 5, 7-Naphthylamindisulfonsäure (1) durch die Alkalischmelze, indem die α-Sulfogruppe in 5-



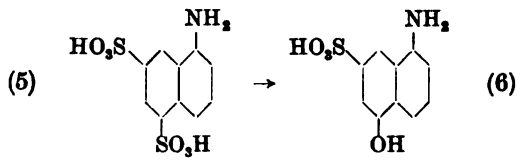
Stellung sich verschmilzt, während die β-Sulfogruppe in 7 unverändert bleibt; die m-ständige Sulfogruppe begünstigt also die Verschmelzung der Sulfogruppe in α-Stellung. Die J-Säure entsteht, mit einem Alkali von etwa 50—60% bei Temperaturen von etwa 175—200° verschmolzen, in ziemlich guter Ausbeute.

Ganz ähnlich wie die Verschmelzung der 2, 5, 7-Naphthylamindisulfonsäure zu J-Säure gestaltet sich die Verschmelzung der 2, 6, 8-Naphthylamindisulfonsäure (3) zur γ-Säure (4). Wir haben bezüglich der Stel-

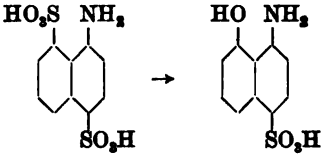


lung der Sulfogruppen und ihrer Verschmelzbarkeit ähnliche Verhältnisse wie vorhin bei der J-Säure. Von den beiden Sulfogruppen wird wieder die in α-Stellung befindliche verschmolzen, deren Verschmelzbarkeit auch in diesem Falle durch die Sulfogruppe in m-Stellung erhöht wird. Man erhält hier ebenfalls schon bei ziemlich niedrigen Temperaturen aus dem sog. Amino-G-Salz eine gute Ausbeute an γ-Säure.

Ein ganz analoger Fall ist auch die Verschmelzung zur M-Säure. Die 1, 5, 7-Naphthylamindisulfonsäure (5) geht unter ähnlichen Bedingungen über in die 1, 5, 7-Aminonaphtholmonosulfonsäure M (6).

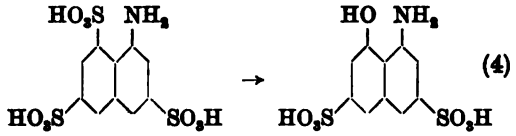


Bei der Verschmelzung zur S-Säure (2) gelangt eine neue Regel zur Geltung. Die S-Säure entsteht aus der 1, 4, 8-Naphthylamindisulfonsäure (1). Es wird also von den beiden α-ständigen Sulfo-

(1)  (2)

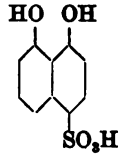
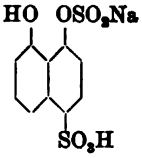
gruppen die periständige Sulfogruppe (in 8-Stellung) bei der Verschmelzung bevorzugt. Die S-Säure wird zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen (siehe S. 369) verwendet, wobei in die 2- und 7-Stellung Azogruppen eintreten. Diese Disazofarbstoffe finden vorwiegend Verwendung zum Färben von Schwarz auf Wolle.

Die Naphthylamintrisulfonsäure 1, 3, 6, 8 (3) verschmilzt sich zur 1, 8-Aminonaphthol-3, 6-Disulfonsäure, H-Säure (4). Auch

(3)  (4)

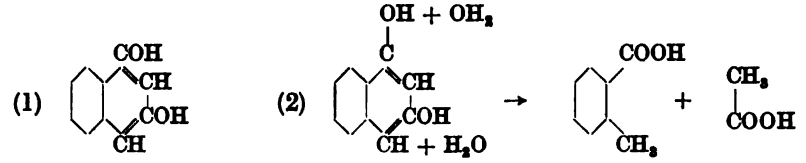
bei der Erzeugung der H-Säure haben wir während der Schmelze die Unterstützung der periständigen durch die m-ständige Sulfogruppe. Die H-Säure, als Periaminonaphtholsulfonsäure, dient ähnlichen Zwecken wie die S-Säure. Über die analoge Verschmelzung der Naphthylamintrisulfonsäure 1, 4, 6, 8 zur 1, 8-Aminonaphthol-4, 6-Disulfonsäure, K-Säure, siehe S. 112.

Zum Schluß sei noch erwähnt eine Säure mit dem Trivialnamen Dioxy-S-Säure. Sie ist das Analogon der obenerwähnten S-Säure mit dem Unterschied, daß die Aminogruppe in 1 durch Hydroxyl ersetzt ist (5). Dieser Austausch von NH_2 gegen OH erfolgt zweckmäßig mittels der Sulfitreaktion, also über den Schwefligsäureester der Konstitution (6). Die Säure liefert gleichfalls primäre Disazofarbstoffe,

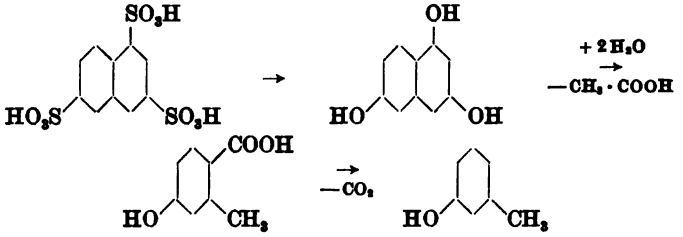
(5)  (6) 

die aber eine untergeordnete Bedeutung gegenüber denen der Aminonaphtholsulfonsäure S haben. Sie wird, ähnlich der ihr auch sonst nahestehenden Chromotropsäure, in der Regel zur Darstellung von Monoazofarbstoffen benutzt, die als Egalisierfarbstoffe (siehe S. 115f.) einen gewissen Wert besitzen. — Bemerkenswert ist eine der 1, 3-Naphtalindisulfonsäure und ihren Derivaten eigentümliche, beim Erhitzen mit Alkali auf höhere Temperatur eintretende Reaktion, die sich in der Aufspaltung des einen der beiden Kerne äußert, und zwar des-

jenigen, der die beiden m-ständigen Sulfogruppen enthält. Offenbar bildet sich zunächst das Naphthoresorzin (1). Dieses erleidet durch das schmelzende Alkali einen Zerfall in o-Toluylsäure und Essigsäure (2). Befindet sich im anderen Kern noch eine 3. Sulfogruppe, so

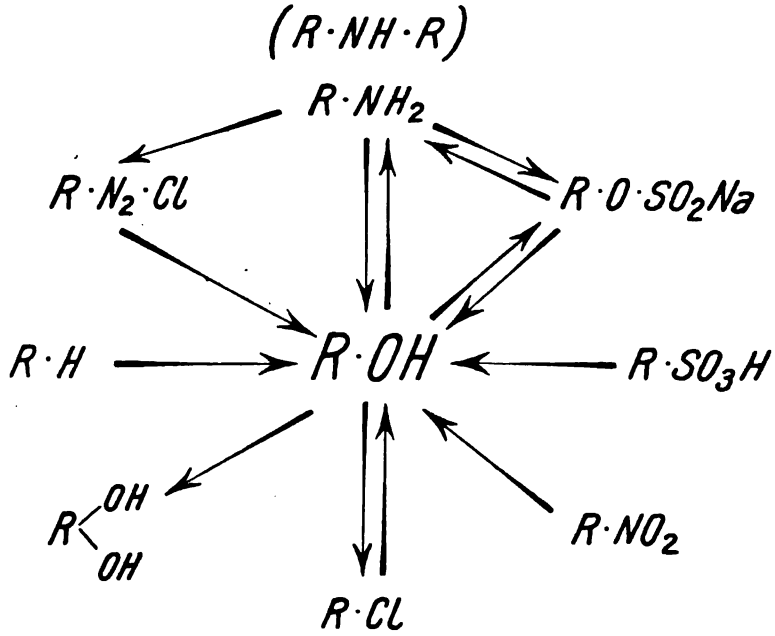


wird diese gleichfalls verschmolzen, und es entstehen Oxytoluylsäuren, die unter Abspaltung von CO_2 die entsprechend Kresole liefern, z. B.:



In analoger Weise reagieren die isomeren Naphthalintrisulfonsäuren oder Naphthol- und Naphthylamindisulfonsäuren.

Nachfolgendes Schema soll einen Überblick gewähren über die Darstellung und Verwendung der Hydroxylverbindungen.



Im Anschluß an diesen Überblick sei bemerkt, daß die Überführung aromatischer Hydroxylverbindungen in die entsprechenden Halogenkohlenwasserstoffe mittels Phosphorhalogenverbindungen technisch ohne Bedeutung ist; das gleiche gilt für die Darstellung von Hydroxylverbindungen aus Nitroderivaten $R \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot OH$. Diese Reaktion findet nur in seltenen Fällen Anwendung, in der Anthrachinonreihe jedoch in der modifizierten Form: $R \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot O \cdot CH_3$, d. h. behufs Darstellung von α-Methoxy-Anthrachinonen durch Behandlung von α-nitrierten Anthrachinonabkömmlingen mit methylalkoholischem Alkali. Diese Reaktion ist nicht zu verwechseln mit der auf S. 177f. erwähnten, wonach in gewissen Fällen nitrierte Kohlenwasserstoffe in Nitrophenole überführbar sind, entsprechend dem Symbol:

$$R\begin{cases}H\\NO_2\end{cases} \rightarrow R\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$$

h) Die Diazoniumverbindungen.

Technisch kommt für die Darstellung der Diazoniumverbindungen ausschließlich der Weg in Betracht, daß man eine primäre Aminoverbindung, $R \cdot NH_2$, der Einwirkung von Nitrit und Säure unterwirft. Es handelt sich hierbei um einen sehr durchsichtigen Vorgang, indem gemäß Gleichung (1) unter Austritt von 2 Mol. Wasser sich das Diazoniumsalz bildet. Auf diese Weise entstehen z. B. aus den Chlorhydraten der Aminbasen die Diazoniumchloride (1). Verwendet man

$$(1)\quad R \cdot N\begin{cases}Cl\\H\\H\\H\end{cases} + \begin{matrix}O\\HO\end{matrix}\!\!>\!N \xrightarrow[-\,2H_2O]{} R \cdot N\overset{Cl}{\equiv}N$$

Schwefelsäure zum Diazotieren, so erhält man die Diazoniumsulfate (2), nicht zu verwechseln mit den Diazosulfonaten (3)(siehe S. 221). Die Diazoniumverbindungen sind gekennzeichnet vor allem — und darauf beruht auch ihre große technische Bedeutung — durch ihr Vermögen

$$(2)\quad R \cdot N\overset{O \cdot SO_3H}{\equiv}N \qquad (3)\quad R \cdot N = N \cdot SO_3Na.$$

mit Azokomponenten zu Azofarbstoffen zu kuppeln. Bemerkenswert ist hierbei, daß nur solche organische Verbindungen, in deren Molekül sich mindestens eine auxochrome Gruppe (OH oder NH_2 bzw. alkyl-, aryl- oder aralkylsubstituiertes NH_2) befindet, unter den normalen Bedingungen mit Diazoniumverbindungen sich zu derartigen Farbstoffen zu kuppeln befähigt sind.

Die Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf „kupplungsfähige Azokomponenten" kann auf zwei Arten stattfinden: Einerseits in der Weise, daß die Azogruppe eingreift in eine auxochrome Gruppe, also z. B. in die Aminogruppe, dann entsteht eine Diazoaminoverbindung:

$$R \cdot N = N \cdot NH \cdot R';$$

oder in die Hydroxylgruppe, dann entsteht eine Diazooxyverbindung:

$$R \cdot N = N \cdot O \cdot R';$$

greift anderseits die Azogruppe in den Kern ein, so entsteht ein normaler Azofarbstoff und zwar entweder eine Amino- oder eine Oxy-Azoverbindung:

$$R \cdot N = N \cdot R' \cdot NH_2 \quad \text{oder} \quad R \cdot N = N \cdot R' \cdot OH\,.$$

(Näheres hierüber siehe S. 352ff.)

Die Diazoniumverbindungen, welche als Salze starker Basen aufzufassen sind, besitzen große Reaktionsfähigkeit. Demgegenüber sind die Azoverbindungen (351) sehr stabile Verbindungen, während wieder die Diazoamino- und Diazooxyverbindungen (siehe oben) dieser Stabilität entbehren und leicht in ihre Komponenten gespalten werden können; z. B. kann eine Diazoaminoverbindung durch Hydrolyse (starke Salzsäure oder Schwefelsäure) wieder zerlegt werden, etwa in das Diazoniumchlorid und das angewandte Amin:

$$R \cdot N{=}N \cdot NH \cdot R' \xrightarrow{+HCl} R \cdot N{\overset{Cl}{\equiv}}N + H_2N \cdot R'$$

Der Mechanismus dieser eigenartigen Reaktion, wobei das eine der beiden Diazostickstoffatome wieder 5-wertig wird, dürfte wohl gemäß der folgenden Formulierung (1) zu erklären sein. Man hätte sich danach

$$(1)\quad \begin{matrix} R \cdot N \\ \| \\ N \cdot NH \cdot R' \end{matrix} + HCl \rightarrow \begin{matrix} R \cdot N{<}^{Cl}_{H} \\ \| \\ N \cdot NH \cdot R' \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \cdot N^{Cl} \\ \| \\ N \end{matrix} + H_2N \cdot R'$$

vorzustellen, daß in stark saurer Lösung sich geringe Mengen von Salzsäure an den vorher dreiwertigen Stickstoff addieren, worauf die Abspaltung des Amins stattfindet. Die Bildung des Diazoaminokörpers wäre danach also ein in allen seinen Phasen umkehrbarer Vorgang (2).

$$(2)\quad \begin{matrix} R \cdot N^{Cl} \\ \| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ NH{-}R' \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \cdot N{<}^{Cl}_{H} \\ \| \\ N \cdot NH \cdot R' \end{matrix} \xrightarrow[-HCl]{} \begin{matrix} R \cdot N \\ \| \\ N \cdot NH \cdot R' \end{matrix}$$

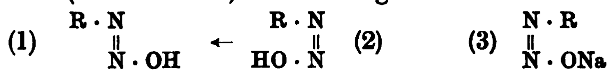
Läßt man ein Diazoniumchlorid auf ein Amin einwirken, dessen Kernwasserstoff reagiert, z. B. auf α-Naphthylamin, so addiert sich der Kernwasserstoff in 4-Stellung an das 5-wertige Stickstoffatom und der Rest $-C_{10}H_6 \cdot NH_2$ an das 3-wertige (3). Man erhält also das Additionsprodukt (4), worauf Salzsäure vom 5-wertigen Stickstoff sich ablöst, in-

$$(3)\quad \begin{matrix} R \cdot N^{Cl} \\ \| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ C_{10}H_6 \cdot NH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \cdot N{<}^{Cl}_{H} \\ \| \\ N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2 \end{matrix} \quad (4)$$

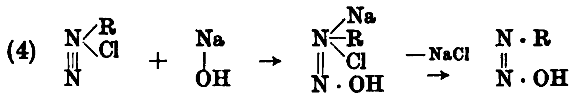
$$\text{gleich}\quad R \cdot \overset{\overset{Cl}{|}}{N} = N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$$
$$\underset{H}{|}$$

dem das vorher an Stickstoff gebundene Chlor mit dem Wasserstoff sich vereinigt. Der Stickstoff wird dadurch 3-wertig, die Salzsäure bindet sich an die Aminogruppe des Naphthylamins, und man erhält das salzsaure Salz eines Aminoazokörpers: $R \cdot N{=}N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot HCl$.

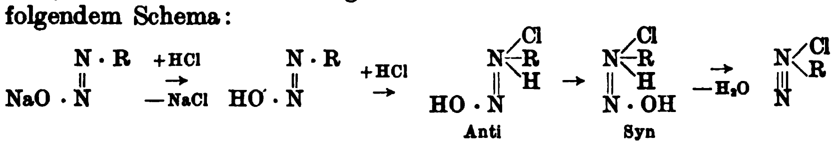
Erinnert sei in diesem Zusammenhang an die Antidiazohydrate (1), die, offenbar infolge der nur doppelten Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen, bei weitem nicht mehr die Reaktionsfähigkeit besitzen wie die durch ihr Anlagerungsvermögen ausgezeichneten Diazoniumsalze mit dreifacher Bindung. Den Übergang von den Diazoniumsalzen zu den Antidiazohydraten vermitteln die Syn-Diazohydrate (2). Man könnte sich den Vorgang so vorstellen (4), daß unter der Einwirkung von Alkali sich (Wasser oder) Natronlauge an die dreifache Bindung



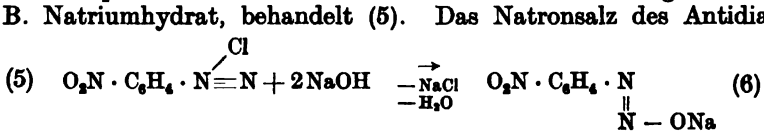
zwischen den beiden Stickstoffatomen anlagert, wodurch man, indem alsbald (Salzsäure oder) NaCl austritt, das Syn-Diazohydrat bzw. Syn-Diazotat (3) erhält. Durch Säuren, insbesondere Mineralsäuren,



läßt sich das Antidiazohydrat leicht wieder isomerisieren zum reaktionsfähigen Diazoniumsalz. Vielleicht verläuft diese eigenartige Reaktion, die wieder ein 5-wertiges Stickstoffatom entstehen läßt, nach folgendem Schema:



Ein interessantes und technisch überaus wichtiges Salz eines Antidiazohydrats ist das sog. „Nitrosaminrot" (6). Das Nitrosaminrot stellt eine haltbare Form des diazotierten p-Nitranilins dar; es entsteht, wenn man das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit überschüssigem Alkali, z. B. Natriumhydrat, behandelt (5). Das Natronsalz des Antidiazo-



hydrats wird auch als Isodiazotat bezeichnet. Es kuppelt im Gegensatz zu dem äußerst reaktionsfähigen Diazoniumchlorid nicht mehr oder jedenfalls nur außergewöhnlich träge; es ist außerdem sehr beständig, während die gewöhnlichen Diazoniumverbindungen beim Erhitzen sehr leicht eine Zersetzung und Spaltung erleiden, wobei freier Stickstoff entsteht und daneben das dem diazotierten Amin entsprechende Halogen- oder Hydroxylderivat (vgl. S. 77f. u. 206f.)

Die Diazotierung gestaltet sich auch technisch sehr einfach, sofern es sich um die gewöhnlichen primären aromatischen Amine handelt (z. B. Anilin, Toluidin usw.).

Man wendet an z. B. 1 Mol. Anilin, fügt 2 Mol. (siehe unten) Salzsäure und ausreichende Mengen Eis hinzu, läßt dann das Nitrit ziemlich rasch einlaufen und prüft durch Tüpfeln, ob die Reaktion beendet ist oder nicht. Es bildet sich zunächst durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Nitrit Salpetrige Säure und diese reagiert mit dem Anilinchlorhydrat gemäß der Gleichung (1). Es entstehen also aus insgesamt 1 Mol. Anilin, 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Natriumnitrit: 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid + 1 Mol. Chlornatrium + 2 Mol. Wasser.

(1) $C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}Cl\\H\\H\\H\end{matrix} + \begin{matrix}O\\HO\end{matrix}\!\!>\!N \xrightarrow[-2H_2O]{} C_6H_5 \cdot N\overset{Cl}{\equiv}N$

Die den Diazoniumsalzen entsprechenden Diazoniumhydrate (2) sind im allgemeinen sehr starke Basen, etwa von der Art der Ätzalkalien, also erheblich stärker wie Ammoniak. Auf der anderen Seite sind diese Diazoniumhydrate allerdings sehr unbeständig, und dementsprechend wird die Beständigkeit der Diazoniumsalze erfahrungsgemäß erhöht

(2) $R-\overset{OH}{\underset{|}{N}}\equiv N$

durch den Zusatz von Säuren. Aber noch einen anderen sehr wichtigen Grund hat man, bei der Diazotierung von Aminen im allgemeinen nicht, wie oben für Anilin angegeben, genau theoretische Mengen, sondern einen Überschuß von Säure anzuwenden, und zwar ist dieser Überschuß bedingt durch die große Reaktionsfähigkeit der Diazoniumverbindungen gegenüber Azokomponenten, im besonderen also gegenüber den aromatischen Aminen selbst, aus denen sie durch Diazotierung hervorgegangen sind.

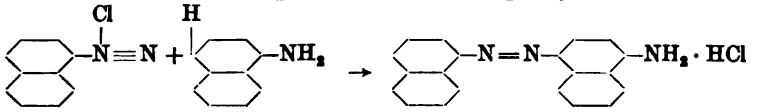
Bereits an anderer Stelle (siehe S. 206f.) wurde darauf hingewiesen, wie man Azokupplungen, falls sie unerwünscht sind, verhindern kann. Ähnliche Verhältnisse wie bei der Umkochung von Diazoniumverbindungen zu Phenolen (3) ergeben sich bei der Diazotierung eines Amins.

(3) $R \cdot N\overset{O \cdot SO_3H}{\equiv}N \xrightarrow{+H_2O} R \cdot OH + N_2 + H_2SO_4$

Während der Diazotierung des Amins nimmt die Menge des Amins ständig ab, während die Menge der Diazoniumverbindungen in gleichem Maße zunimmt, und es gibt daher einen Zeitpunkt, in welchem das Reaktionsgemisch sich zusammensetzt zur Hälfte aus Diazoniumverbindung, zur Hälfte aus undiazotiertem Amin. Diazoniumverbindung und Amin aber besitzen, wie erwähnt, eine starke Neigung, unter Bildung entweder einer Diazoamino- oder einer Aminoazoverbindung miteinander zu reagieren.

Diazoaminoverbindungen entstehen dann, wenn die Bildung eines normalen Aminoazokörpers aus gewissen Gründen nicht eintreten kann. Das ist der Fall bei solchen Azokomponenten, die träge kuppeln, wie z. B. Anilin, o- und p-Toluidin. In solchen Fällen, in denen die Reaktion zwischen Diazoniumverbindung und Amin, wenn überhaupt, so unter Bildung einer Diazoaminoverbindung erfolgt, ist daher die Gefahr einer solchen Kupplung an sich geringer, weil man es hier mit einer wenig ausgeprägten Reaktionsenergie zu tun hat. In den Fällen aber, in denen die Kupplungsenergie groß ist und die Reaktion zu Aminoazoverbindungen führen kann, ist ganz analog wie bei der Umkochung von Diazoniumsalzen zu Phenolen mit der Gefahr einer ungewollten Azofarbstoffbildung zu rechnen.

Wenn man Anilin gemäß dem Ansatz: $C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,HCl + NaNO_2$ mit nur 2 Mol. Salzsäure diazotiert, wovon 1 Mol. für die Zersetzung des Natriumnitrits verbraucht wird, so erhält man ein fast neutrales Diazoniumchlorid, ehe die letzten Anteile Anilin verschwunden, d. h. in Diazoniumverbindung übergegangen sind. Ist z. B. das andere Molekül Salzsäure, das für die Bildung des Diazoniumchlorids, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$, in Betracht kommt, ziemlich aufgebraucht, z. B. auf ein Zehntel seiner ursprünglichen Menge zurückgegangen, und hat man demgemäß im Reaktionsgemisch, von dem entstandenen NaCl abgesehen, 0,9 Mol. Diazoniumchlorid + 0,1 Mol. Anilin + 0,1 Mol. Salzsäure + 0,1 Mol. Salpetrige Säure, so verläuft die Reaktion zwischen 0,9 Mol. Diazoniumchlorid und 0,1 Mol. Anilin trotz der nur geringen Menge einer durch Wasser stark verdünnten Salzsäure (0,1 Mol.) so träge, daß sich höchstens Spuren von Diazoaminoverbindung bilden können. Würde man hingegen unter analogen Verhältnissen α-Naphthylamin diazotieren, so würden, wenn etwa 40% des Amins noch vorhanden sind, diese mit den 60% der schon entstandenen Diazoniumverbindung, trotz der vorhandenen Salzsäure (0,4 Mol.), zusammentreten zu einer Aminoazoverbindung. Daher ist der Betrag der zum Diazotieren des α-Naphthylamins erforderlichen Salzsäure wesentlich zu erhöhen. Selbst in Fällen, in denen sich die spätere Azofarbstoffbildung, z. B. aus diazotiertem α-Naphthylamin und Chromotropsäure, in Gegenwart von Soda vollzieht, muß bei der Diazotierung des α-Naphthylamins ein erheblicher Überschuß von Salzsäure aufgewendet werden, um durch genügende Azidität die Bildung des Aminoazofarbstoffes, im vorliegenden Falle also des Aminoazonaphthalins aus α-Naphthylamin (1), hintan-

(1) 

zuhalten. Technisch wird man bei der Diazotierung von einfachen Aminen der Benzolreihe mit einem Überschuß von $^1/_4$ oder $^1/_2$ Mol. Salzsäure ausreichen, also mit $2^1/_4$ oder $2^1/_2$ Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Amin auskommen. Wenn aber α-Naphthylamin zu diazotieren ist, empfiehlt

es sich, den Überschuß erheblich zu erhöhen, also etwa mit 3—4 Mol. Salzsäure zu diazotieren.

Es gibt noch andere Möglichkeiten außer dem Säureüberschuß, um die Bildung von Aminoazofarbstoffen zu verhindern und eine glatte Diazotierung zu bewirken: Man diazotiert nicht in der eben angegebenen Weise, indem man Amin, Salzsäure und Eis vorlegt und Nitrit einlaufen läßt, sondern man legt vor: Nitrit + Eis + Salzsäure und läßt einlaufen die Mischung aus Amin + Säure. Aus Nitrit und Säure entsteht Salpetrige Säure, und durch genügende Mengen Eis wird die Temperatur so weit heruntergekühlt (mindestens auf 0—5°), daß die Salpetrige Säure nicht entweichen kann. Jeder Anteil des einlaufenden Gemisches aus Amin und Säure befindet sich einem Überschuß an Salpetriger Säure gegenüber. Das Amin wird infolgedessen sofort diazotiert und kann daher nicht, wie bei der erstgenannten Methode, mit überschüssigem Amin reagieren. Die Diazotierung verläuft glatt, und die Entstehung von Azofarbstoffen wird verhindert, weil überdies durch die getroffene Anordnung während des ganzen Diazotierungsprozesses eine saure Reaktion gewährleistet ist.

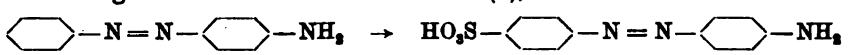
Ähnlich gestalten sich die Verhältnisse, wenn man Eis und Salzsäure vorlegt und die Nitritlösung schon vorher mit der neutralen oder schwachalkalischen Lösung des zu diazotierenden Aminokörpers, z. B. des sulfanilsauren oder naphthylaminsulfonsauren Natrons vereinigt. Läßt man dieses Gemisch aus Nitrit und Aminokörper in die überschüssige Säure einlaufen, dann hat jede Aminogruppe das erforderliche Nitrit schon sozusagen bei sich, so daß auch hierdurch die Entstehung von Aminoazofarbstoffen ziemlich ausgeschlossen ist.

Nun verläuft die Diazotierung zwar bei den einfachen aromatischen Aminen ziemlich rasch; aber es gibt doch auch Fälle, in denen sie ziemlich langsam verläuft und zu ihrer Vollendung viele Stunden braucht. Dies ist der Fall z. B. bei der sehr schwer löslichen Naphthionsäure (siehe S. 129f.). Es muß aber auch in solchen Fällen dafür gesorgt werden, daß man den Endpunkt der Reaktion genau erkennt. Hier ist die Nitritreaktion auf Jodkaliumstärkepapier nicht ohne weiteres anwendbar, weil neben abgeschiedener Naphthionsäure Salpetrige Säure längere Zeit hindurch bestehen kann, ohne daß beide sofort miteinander reagieren. Nach einer halben Stunde seit Beginn der Diazotierung hat man im Reaktionsgemisch vielleicht noch $^1/_2$ Mol. Naphthionsäure, $^1/_2$ Mol. Diazoniumverbindung und $^1/_2$ Mol. Salpetrige Säure. Die Diazoniumverbindung und die freie Naphthionsäure sind beide ausgeschieden, und eine Kupplung der gelösten Anteile wird verhindert durch die überschüssige Mineralsäure.

Die Prüfung, um das Ende der Diazotierung festzustellen, wird in der Weise vorgenommen, daß man in einer Probe das Agens entfernt, welches die Farbstoffbildung verhindert, nämlich die überschüssige Mineralsäure. Dies geschieht z. B. durch Natriumazetat. Falls noch Naphthionsäure vorhanden wäre, würde sich bilden aus ihr und der

Diazoniumverbindung, in Gegenwart von überschüssigem Azetat, der entsprechende Aminoazofarbstoff. Tritt also auf Zusatz von überschüssigem Azetat zu einer Probe des Diazotiergemisches Farbstoffbildung ein, so ist es ein Beweis dafür, daß neben der Diazoniumverbindung noch das undiazotierte Amin vorhanden ist; tritt eine Farbstoffbildung nicht ein, so ist Amin nicht mehr vorhanden und die Diazotierung vollendet.

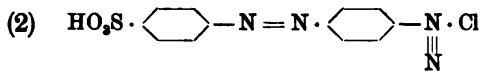
Eine derartige Prüfung ist sehr einfach, solange man es mit farblosen Aminoverbindungen zu tun hat, schwieriger wird die Sachlage, wenn ein Farbstoff zu diazotieren, also die Aminoverbindung selbst gefärbt ist. Handelt es sich z. B. darum, Aminoazobenzolmonosulfonsäure zu diazotieren, einen Farbstoff, der aus dem Aminoazobenzol durch Sulfonierung leicht erhalten werden kann (1), um die Diazoniumver-

(1) 

bindung etwa mit R-Salz behufs Erzeugung eines sog. „sekundären Disazofarbstoffes" zu kuppeln, so verfährt man folgendermaßen:

Da die Aminomonosulfonsäure in Wasser ziemlich schwer löslich ist, fällt man diese nicht etwa durch Zusatz von Mineralsäuren aus, um dann erst das Nitrit zuzugeben; bei einer solchen Arbeitsweise würde das Nitrit sehr langsam angreifen; sondern man vereinigt das Nitrit, wie oben bereits erwähnt (siehe S. 218), gleich zu Beginn mit der Aminoverbindung, und zwar in Form ihres Natronsalzes, und setzt dann, zweckmäßig unter gleichzeitigem Abkühlen mit Eis, Säure zu oder läßt die Mischung in Säure einlaufen. Bemerkt sei übrigens, daß die schwer löslichen Diazoniumverbindungen aus Aminoazofarbstoffen in der Regel viel beständiger sind als die gewöhnlichen, leicht löslichen Diazoniumverbindungen des Anilins und Naphthylamins.

Infolge der Diazotierung der Aminomonosulfonsäure bemerkt man eine sehr erhebliche Abnahme der Farbkraft des Reaktionsgemisches; dies beruht darauf, daß die „auxochrome" Aminogruppe als solche vernichtet und in eine Diazoniumgruppe übergeführt ist. Die Diazoazoverbindung (2) ist also weniger farbkräftig als die Aminoazoverbindung. Kuppelt man die Diazoazoverbindung mit sodaalkalischer R-Salzlösung, so erhält man einen roten Disazofarbstoff.

(2) 

Es ist bei derartigen Diazotierungen von Azofarbstoffen meist nicht leicht zu erkennen, ob die Diazotierung beendet ist. Wenn auch im vorliegenden Beispiele die Erkennung nicht schwierig ist, weil die Diazoniumverbindung im Gegensatz zum Aminoazofarbstoff nahezu farblos erscheint, so ist es doch in anderen Fällen, wenn es sich um die Diazotierung komplizierter Azofarbstoffe handelt, schwer festzustellen, ob neben der Diazoniumverbindung noch unverändertes Amin vorhanden ist. Um das zu erkennen, kuppelt man, wie im vorliegenden

Fall angedeutet, mit einer geeigneten Azokomponente, z. B. R-Salz. Wäre im Diazotierungsgemisch noch unverändertes Amin, also (in alkalischer Lösung) orangegefärbte Aminoazobenzolmonosulfonsäure vorhanden, so würde sich das sofort im Auslauf zeigen, wenn man nach der Kupplung die Farbstofflösung auf Fließpapier aufgießt oder wenn man einen Streifen Fließpapier in eine solche Lösung eintaucht. Man würde bemerken, wie sich die beiden Farbstoffe teilweise voneinander trennen, indem sich neben dem neuen blaustichig roten Disazofarbstoff Spuren des orangen Monoazofarbstoffes zeigen. Dieses Orange des Monoazofarbstoffes ist gekennzeichnet durch seinen Umschlag nach einem blaustichigen Rot beim Betupfen mit Salzsäure und läßt sich auf diese Weise im Auslauf durch diesen Umschlag als solches nachweisen.

Falls man also gefärbte Aminoazoverbindungen hat, welche beim Diazotieren eine gleichfalls gefärbte Diazoniumverbindung geben, und die Diazotierung des Farbstoffes, wie dies meist der Fall ist, längere Zeit erfordert, so daß man durch den Nachweis der Salpetrigen Säure nicht feststellen kann, ob die Reaktion zu Ende ist, so hilft man sich in der Weise, daß man von dem fraglichen Reaktionsgemisch eine Probe mit irgendeiner geeigneten Azokomponente kuppelt und dann untersucht, ob in dem Kupplungsprodukt nur der richtige Farbstoff enthalten ist, d. h. derjenige, der durch die Kupplung der Diazoniumverbindung mit der gewählten Azokomponente entstehen muß, oder ob neben dem zu erwartenden Farbstoff noch der zu diazotierende ursprüngliche Aminoazofarbstoff vorhanden ist. Man wird das vielfach schon an der Farbe erkennen. Vielfach werden aber die Farbstoffe bei richtig gewählter Azokomponente auch verschiedene Löslichkeit besitzen. Durch Aufgießen auf Papier, in anderen Fällen durch Kapillaranalyse oder dadurch, daß man fraktioniert ausfällt, wird es gelingen, den einen Farbstoff abzuscheiden und den anderen in Lösung zu erhalten. Aber selbst dann, wenn die Löslichkeit der beiden Farbstoffe, des ursprünglichen Aminoazofarbstoffes und des aus ihm durch Kupplung neu erhaltenen, an sich die gleiche wäre, so würde, beim vorsichtigen Aussalzen der Farbstoffe, der in größerer Menge vorhandene zuerst ausfallen; zurückbleiben würde in der Mutterlauge ein Gemisch dieses Farbstoffes mit dem in geringerer Menge vorhandenen. Dadurch nehmen, falls die beiden Farbstoffe durch ihren Farbenton verschieden sind, die einzelnen Fraktionen verschiedene Färbungen an. Hat man z. B. einen grünblauen Endfarbstoff neben einem roten Ausgangsfarbstoff, und zwar im Verhältnis von 90 : 10% und haben beide zufällig die gleiche Löslichkeit in Wasser, so würde beim Aussalzen zunächst der blaugrüne Farbstoff ausfallen, etwa bis zu 80%, und es würde eine Mutterlauge entstehen, welche ein Gemisch darstellt aus 10% blaugrünem und 10% rotem Farbstoff. Diese Mutterlauge mit dem Verhältnis 10 : 10 wird selbstverständlich einen anderen, und zwar viel mehr dem Rot angenäherten Ton aufweisen, als die ursprüngliche Mischung 10 : 90, in welcher das Blaugrün

bei weitem überwiegt. Aus der Verschiedenheit des Farbentones der beiden Lösungen infolge des Aussalzens wird man daher mit einiger Bestimmtheit auf die Anwesenheit des roten Farbstoffes schließen können und damit auf die Tatsache, daß die Diazotierung des roten Farbstoffes noch nicht vollendet war. Ist dagegen die Diazotierung vollkommen, so erhält man einen einheitlichen neuen Farbstoff.

f) Aromatische Hydrazine.

Eine bemerkenswerte Reaktion der Diazoniumverbindungen ist ihre Überführbarkeit in Hydrazine, entsprechend der Gleichung: $R \cdot N_2 \cdot Cl$ + Wasserstoff → $R \cdot NH \cdot NH_2 + HCl$. Diese Reaktion kann auf verschiedene Weise verwirklicht werden. Eine von Viktor Meyer gefundene Methode besteht in der Reduktion der Diazoniumverbindungen mittels Zinnchlorür und Salzsäure, wobei Zinnchlorid, $SnCl_4$, entsteht und 1 Mol. Zinnchlorür, $SnCl_2$, 2 Atome Wasserstoff zur Verfügung stellt: $SnCl_2 + 2\,HCl \rightarrow SnCl_4 + H_2$. Man braucht demnach 2 Mol. Zinnchlorür auf 1 Mol. Diazoniumchlorid:

$$R \cdot \overset{Cl}{\underset{|}{N}} \equiv N + 4\,H \rightarrow R \cdot NH \cdot NH_2 + HCl$$

Eine andere Methode, welche von Emil Fischer herrührt, bedient sich der Einwirkung der Sulfite. Läßt man auf das Diazoniumchlorid 1 Mol. neutrales Sulfit einwirken, so lagert sich das neutrale Sulfit an die dreifache Bindung und man erhält, indem sich NaCl abspaltet, das sog. Diazosulfonat:

$$R \cdot \overset{Cl}{\underset{|}{N}} \equiv N + \underset{\underset{Na}{|}}{SO_3Na} \rightarrow R - \overset{Cl}{\underset{|}{N}} = N \cdot SO_3Na \xrightarrow{-NaCl} \underbrace{R \cdot N = N \cdot SO_3Na}_{\text{Diazosulfonat}}.$$
$$\underset{Na}{|}$$

Das Diazosulfonat ist eine nicht mehr kupplungsfähige Verbindung, die nicht zu verwechseln ist mit dem um ein O reicheren Diazoniumsulfat. Das Diazoniumsulfat $R \cdot N(O \cdot SO_3Na) \equiv N$ (1) ist

$$(1) \quad R \cdot \overset{O \cdot SO_3Na}{\underset{|}{N}} \equiv N$$

das schwefelsaure Salz des Diazoniumhydrates. Es enthält 1 Atom fünfwertigen Stickstoff und kuppelt energisch. Im Diazosulfonat sind beide Stickstoffatome dreiwertig. Es vermag hingegen noch 1 Mol. Bisulfit oder 1 Mol. Wasserstoff anzulagern, woraus man ersieht, wie additionsfähig diese ungesättigten Stickstoffverbindungen sind. Im ersteren Falle erhält man $R \cdot N(SO_3Na) \cdot NH \cdot SO_3Na$:

$$\begin{array}{l} R \cdot N = N \cdot SO_3Na \\ + HO_3S - H \end{array} \rightarrow R \cdot \underset{\underset{NaO_3S}{|}}{N} - \underset{\underset{H}{|}}{N} \cdot SO_3Na,$$

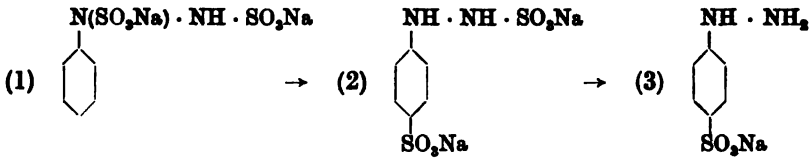
im letzteren Falle $R \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na$:

$$\begin{array}{l} R \cdot N = N \cdot SO_3Na \\ + H - H \end{array} \rightarrow R \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na.$$

Es hängt also von den Bedingungen ab, ob man die N-Disulfonsäure (mittels Bisulfit) oder die N-Monosulfonsäure des Hydrazins (z. B. mittels Zinkstaub und Essigsäure) erhält. Beide N-sulfonsauren Salze erleiden durch Kochen mit Säure eine hydrolytische Spaltung, indem die Sulfogruppe in Form von Bisulfat abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt wird (1). Aus beiden entsteht also $R \cdot NH \cdot NH_2$, das Arylhydrazin.

$$(1)\quad R \cdot NH \cdot NH{-}SO_3Na + H{-}OH \rightarrow R \cdot NH \cdot NH_2 + NaHSO_4$$

Außerdem besteht aber die Möglichkeit, daß diejenige Sulfogruppe, welche an dem mit dem Benzolkern verknüpften Stickstoffatom hängt, durch Umlagerung in den Kern wandert. Man kann also die Phenyl-Hydrazin-N-Disulfonsäure (1) überführen in die p-Sulfonsäure des Phenylhydrazins (3), wobei zunächst eine Kern, N-Disulfonsäure (2) entsteht. Diese vermag weiterhin durch Hydrolyse, unter Abspaltung der noch am Stickstoff hängenden Sulfogruppe, eine Arylhydrazin-p-Sulfonsäure (3) zu liefern. Bei der Darstellung des Phenylhydrazins



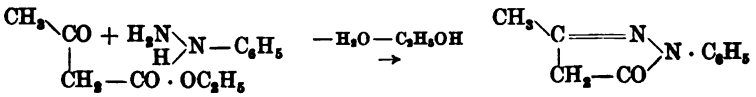
läuft die Reaktion zwischen Bisulfit und Diazoniumverbindung darauf hinaus, daß das Bisulfit zu Sulfat oxydiert wird. Wir haben also im einen Falle Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure, im anderen Falle durch Bisulfit. Nur vollzieht sich im letzteren Falle die Reaktion auf dem übrigens billigeren Umwege über das Diazosulfonat und die Arylhydrazin-N-Sulfonsäure.

Nachdem die Arylhydrazine durch Fischer entdeckt waren, wurden von Knorr aus ihnen die Pyrazolone und insbesondere das Antipyrin hergestellt. Die Pyrazolone der allgemeinen Formel (4)

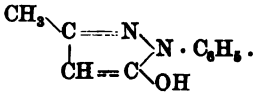
$$(4)\quad \begin{matrix} R' \cdot C = N \\ | \qquad \diagdown N \cdot R \\ CH_2{-}CO \end{matrix}$$

sind gegenwärtig wichtige Azokomponenten, welche sich gegenüber Diazoniumverbindungen ähnlich wie die Phenole und Naphthole verhalten. Diese ihre Reaktionsfähigkeit verdanken die Pyrazolone den beweglichen Wasserstoffatomen der dem CO benachbarten CH_2-Gruppe.

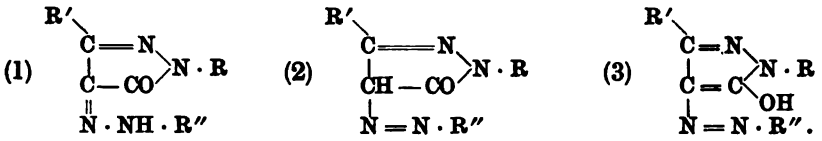
Das einfachste und technisch wichtigste Phenyl-Methyl-Pyrazolon entsteht aus Phenylhydrazin und Azetessigester gemäß dem Schema:



oder (nach der Enol-Formel):



Für die aus den Pyrazolonen erhältlichen Azofarbstoffe kommen drei Formeln in Betracht eine Hydrazon- und zwei Azo-Formeln:

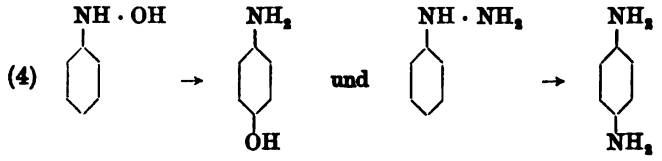


Nach Formel (3) ist der Pyrazolon-Azofarbstoff das Analogon eines gewöhnlichen Phenol- oder Naphthol-Azofarbstoffes.

Aus der obenerwähnten Phenylhydrazin-p-Sulfonsäure läßt sich ein wertvoller gelber Farbstoff, das Tartrazin. erzeugen, indem man 2 Mol. dieser Hydrazinsulfonsäure mit 1 Mol. Dioxyweinsäure kondensiert (Näheres siehe S. 391).

Eine weitere Verwendung für die aromatischen Hydrazine ergibt sich aus der Möglichkeit, durch die Kondensation mit reaktionsfähigen aromatischen Aminen und Phenolen in Gegenwart von Sulfiten Karbazolderivate darzustellen (siehe S. 197).

Die nahen Beziehungen zwischen den Arylhydroxylaminen und den Arylhydrazinen treten u. a. dadurch zutage, daß die Arylhydrazine, als N-Aminoamine — in analoger Weise wie die Arylhydroxylamine, als N-Oxyamine, in Aminophenole — durch Wanderung der Aminogruppe vom Stickstoff in den Kern in p-Diamine übergehen (4).



k) Die Alkylierung von Aminen.

Technisch von Bedeutung ist die Alkylierung der Amine, also die Überführung von $R \cdot NH_2$ in $R \cdot NH \cdot R'$ bzw. $R \cdot NR'_2$, z. B. Überführung von Anilin in Monomethylanilin und Dimethylanilin: $C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ und $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$. In der Technik wird diese Reaktion in einfacher Weise dadurch verwirklicht, daß man die Amine in Gegenwart von Säure, meist Salzsäure, mit den entsprechenden Alkoholen erhitzt, wobei alsdann z. B. entsteht aus Anilin und Methylalkohol bei etwa 280° das Monomethylanilin, oder aus Anilin und Äthylalkohol das Diäthylanilin. Bei Verwendung von Bromwasserstoffsäure erfolgt die Alkylierung meist bei erheblich niedrigeren Temperaturen, z. B. die Diäthylierung des Anilins sowie

des o- und p-Toluidins schon bei etwa 150°. Diese Methode der Überführung von $R \cdot NH_2$ in $R \cdot NH \cdot R'$ und $R \cdot N(R')_2$ unterscheidet sich nicht unerheblich, wenn auch nicht grundsätzlich von der früher geschilderten Darstellung alkylierter und arylierter aromatischer Amine entsprechend dem Schema:

$$R \cdot OH + H \cdot NH \cdot R' \xrightarrow{-H_2O} R \cdot NH \cdot R'$$

oder

$$R \cdot NH_2 + H \cdot NH \cdot R' \xrightarrow{-NH_3} R \cdot NH \cdot R'$$

Wie die Reaktion sich vollzieht, ob eine unmittelbare Kondensation zwischen Anilin und z. B. Methylalkohol stattfindet:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + HOCH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3,$$

oder ob nicht vielmehr aus Alkohol und Salzsäure sich in bekannter Weise zunächst das entsprechende Halogenalkyl und Wasser bildet:

$$C_2H_5 \cdot OH + HCl \xrightarrow{-H_2O} C_2H_5 \cdot Cl,$$

worauf dann erst das Alkylchlorid weiter reagiert mit dem Amin zum salzsauren Salz des Monoalkylderivates (1), muß dahingestellt bleiben. Wahrscheinlich verlaufen beide Reaktionen nebeneinander; aber vorwiegend findet wohl zunächst die intermediäre Bildung von Halogenalkyl statt, da die Methylierung nur in Gegenwart von Säuren von-

(1) $$R \cdot NH_2 + Cl \cdot R' \rightarrow R \cdot \underset{H\ \ Cl}{NH} \cdot R'$$

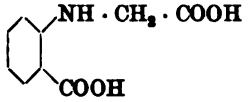
statten geht. Sind 2 Mol. des Halogenalkyls auf 1 Mol. des Amins vorhanden, so entstehen die dialkylierten Amine, $R \cdot NR'_2$, also die tertiären Amine der aromatischen Reihe, wobei der Fall eintreten kann, daß sich ein weiteres Molekül des Halogenalkyls an das tertiäre Amin anlagert unter Bildung eines quartären (oder quaternären) Salzes (2). So entsteht z. B. bei der Methylierung des Anilins schließlich das Chlormethylat des Dimethylanilins, das Phenyltrimethylammoniumchlorid (3). Die Alkylierung von aromatischen Aminen, ins-

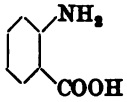
(2) $$R \cdot N\begin{matrix}R'\\R'\\R'\\Cl\end{matrix}$$ (3) $$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\Cl\end{matrix}$$

besondere der Benzolreihe, kann, wie aus obigem hervorgeht, auch in der Weise erfolgen, daß man das Halogenalkyl für sich erzeugt und hierauf erst mit dem Amin reagieren läßt. Auf diese Weise lassen sich auch zwei verschiedene Alkylreste in das Amin einführen. Monomethylanilin z. B. liefert mit Benzylchlorid das Benzylmethylanilin (4) bzw. dessen Chlorhydrat. Je nachdem welches Ausgangsmaterial für die Technik leichter zugänglich ist, wird man sich des einen oder des

(4) $$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}CH_3\\CH_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

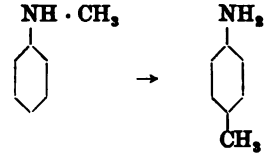
anderen Weges bedienen. In vielen Fällen läßt sich die Alkylierung in der Weise vollziehen, daß man in wässeriger Lösung arbeitet und durch Zusatz eines alkalibindenden Mittels die entstehende Salzsäure unschädlich macht; z. B. entsteht die Phenylglyzin-o-Karbonsäure (1) aus Anthranilsäure (2) und Chloressigsäure, $Cl \cdot CH_2 \cdot COOH$, in Gegen-

(1) 

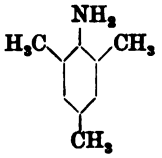
(2) 

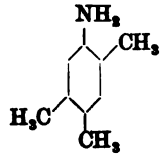
wart von Kreide, $CaCO_3$. Eine wenn auch beschränkte technische Verwendung findet noch eine weitere bemerkenswerte Reaktion, die sich an die gewöhnliche Alkylierung anschließt und welche bezweckt, Alkylreste vom Stickstoff in den Kern wandern zu lassen. Wenn man die Reaktion zwischen Aminen und Alkoholen in Gegenwart von Säuren bei sehr hohen Temperaturen vor sich gehen läßt, dann setzt sich die Alkylierung in der Weise fort, daß ein Alkylrest vom Stickstoff in den Kern wandert, und zwar ganz vorwiegend in die o- und p-Stellung. Also auch hier wieder haben wir einen von den zahlreichen Fällen, in denen eine Kernsubstitution stattfindet nach vorheriger Bildung eines am Stickstoff substituierten Derivates, wobei letzteres so beständig ist, daß es leicht als solches isoliert und als vermittelndes Zwischenglied erkannt werden kann (vgl. hierzu die Bemerkungen über die Sulfonierung und Nitrierung von aromatischen Aminen), aus dem erst durch Wanderung des substituierenden Restes das Kernderivat hervorgeht.

Erhitzt man z. B. das Monomethylanilinchlorhydrat auf höhere Temperaturen ($> 300°$), so findet eine Umlagerung statt derart, daß die Methylgruppe vom Stickstoff in den Kern wandert; man erhält das p-Toluidinchlorhydrat. Das Methyl wandert also vom Stickstoff in die p-Stellung (3). Die Reaktion zwischen Amin, Alkohol und Säure wird

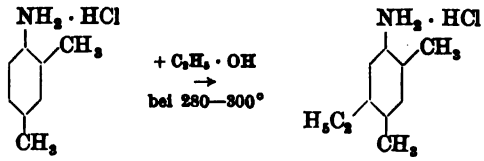
(3) 

sich demgemäß bei höherer Temperatur in der Weise vollziehen, daß sich als Zwischenphase das alkylierte Amin bildet, welches jedoch die Alkylgruppen in den Kern wandern läßt. Man erhält zum Schluß unter geeigneten Bedingungen ein primäres Amin, welches drei Alkylgruppen im Kern enthält. Auf diese Weise kann man z. B. Mesidin (4) oder ψ-Cumidin (5) erzeugen aus Anilin und 3 Mol.

(4) 

(5) 

Methylalkohol; läßt man nur 2 Mol. in Reaktion treten, so erhält man m-Xylidin, oder bei 1 Mol. schließlich Toluidin. Man kann also je nach den Reaktionsbedingungen (Menge, Temperatur und Zeit) eine gewisse Zahl von Alkylgruppen zum Eintritt in den Kern veranlassen. Auch kann man die höher alkylierten Amine in der Weise gewinnen, daß man die niedriger alkylierten Amine als Zwischenstufen benutzt; verwendet man in der zweiten Phase einen anderen Alkohol, so erhält man gemischt alkylierte Amine, z. B. (1). Den aromatischen

(1) 

Aminen analog verhalten sich die Phenole. Auch diese lassen sich alkylieren, allerdings unter abweichenden Reaktionsbedingungen wie die Amine. Als Alkylierungsmittel dienen die Halogenalkyle oder die alkylschwefelsauren Salze. Die Reaktion verläuft nach dem Schema:

$$R \cdot O \cdot Na + Cl \cdot R' \rightarrow R \cdot O \cdot R' + NaCl$$

und gestaltet sich, je nach dem angewandten Phenol, verschieden leicht; durch Nitrogruppen in o- oder p-Stellung z. B. wird die Bildung der Phenoläther erheblich begünstigt.

Werden die Phenoläther auf höhere Temperatur erhitzt, so findet, ebenso wie bei den alkylierten aromatischen Aminen, eine Wanderung in den Kern statt, und es entstehen die homologen Phenole. Diese lassen sich unmittelbar aus den Phenolen erhalten, wenn man diese mit den entsprechenden Alkoholen und Chlorzink auf höhere Temperaturen erhitzt. Auf diese Weise lassen sich auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe im Kern alkylieren, z. B. Toluol zu m- und p-Isobutyltoluol.

l) Alkohole, Aldehyde, Ketone und Karbonsäuren.

Dieses Kapitel wurde in der Technik eine Zeitlang sehr eifrig bearbeitet, und zwar vor allem im Hinblick auf den Indigo, dessen Synthese in vielen Fällen den Anstoß zu solchen Untersuchungen gab.

Was die Darstellung von Alkoholen anlangt, so kommt zunächst in Betracht die Umwandlung von Halogenalkylen in Alkohole durch Hydrolyse; z. B. Benzylchlorid geht durch Hydrolyse unter der Einwirkung von kochendem Wasser, noch besser in Gegenwart von Soda, Alkali oder Kreide über in den Benzylalkohol, indem das Chlor durch OH ersetzt wird:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl \xrightarrow[-HCl]{+H_2O} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Man kann bei der Überführung von Halogenalkylen in die entsprechenden Alkohole auch einen Umweg einschlagen, indem man die Halogenver-

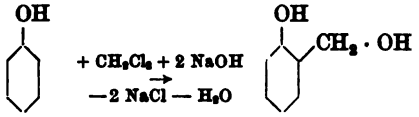
bindungen zunächst mit Azetat in Reaktion bringt, wodurch die entsprechenden Ester der Essigsäure entstehen, die dann weiterhin durch Verseifung zerfallen in Alkohol und Essigsäure:

$$R \cdot Cl \xrightarrow[-NaCl]{+NaOOC \cdot CH_3} R \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \xrightarrow{+H_2O} R \cdot OH + HOOC \cdot CH_3.$$

Eine andere Reaktion zur Erzeugung von Alkoholen, die vor allem auf aromatische Verbindungen mit auxochromen Gruppen Anwendung finden kann, beruht auf der Einwirkung von Formaldehyd; z. B. reagieren Phenole und Naphthole unter geeigneten Bedingungen mit Formaldehyd leicht unter Bildung der entsprechenden Benzylalkoholabkömmlinge. Formaldehyd tritt hierbei in Form einer o- oder p-ständigen Oxymethylgruppe in den Kern ein:

$$R\langle^{OH}_{H} + CH_2O \rightarrow R\langle^{OH}_{CH_2OH}$$

Dem Formaldehyd ganz analog reagiert das Methylendichlorid, CH_2Cl_2:



Ferner sei hier angeführt eine Reaktion, wonach aus je 2 Mol. Aldehyd durch die Einwirkung von Alkali entstehen 1 Mol. des entsprechenden Alkohols und 1 Mol. der zugehörigen Säure:

$$2\ R \cdot CHO \xrightarrow{\text{1. Ggw. v. Alkali}} R \cdot CH_2OH + R \cdot COOH.$$

Diese Reaktion ist beschränkt auf solche Aldehyde, in denen die Aldehydgruppe mit dem aromatischen Kern unmittelbar verknüpft ist, also auf Benzaldehyd und seine Abkömmlinge, wie auch z. B. o-Nitrobenzaldehyd.

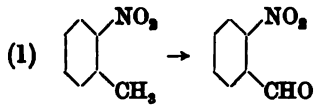
Die unmittelbare Reduktion von Aldehyden zu Alkoholen ist zwar an sich möglich, geht in der Regel aber nicht so leicht vor sich wie die umgekehrte Reaktion, die Überführung eines Alkohols in den Aldehyd durch Oxydation, wie sie z. B. für Azetaldehyd (mittels Chromsäure) und Benzaldehyd bekannt ist.

Was die Aldehyde der aromatischen Reihe anlangt, so sind gerade diese sehr eingehend untersucht worden. Eine der nächstliegenden Methoden zu ihrer Darstellung ist die eben erwähnte Oxydation eines Alkohols zum Aldehyd, z. B. die Überführung von Benzylalkohol in Benzaldehyd, oder von o-Nitrobenzylalkohol in o-Nitrobenzaldehyd. Über den Verlauf dieser letzteren interessanten Aldehyddarstellung, die in der Geschichte der technischen Darstellung des Indigos eine bedeutsame Rolle gespielt hat, siehe Näheres unter Küpenfarbstoffen.

Eine andere Methode besteht darin, daß man unmittelbar vom Methanderivat durch Oxydation zum Aldehyd zu gelangen sucht:

$$R \cdot CH_3 + O_2 \xrightarrow{-H_2O} R \cdot CHO.$$

Auch diese Reaktion hat eine eingehende Bearbeitung erfahren für den o-Nitrobenzaldehyd, indem man das o-Nitrotoluol durch Oxydation ohne Zwischenstufe in o-Nitrobenzaldehyd überzuführen versuchte (1), und zwar auf die verschiedenartigste Weise. Vor allem hat man durch Braunstein, in Schwefelsäure gelöst, eine glatte Oxydation zu bewirken ge-

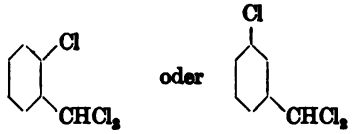
(1) 

trachtet; ferner hat man auch Nickel- und Kobaltoxyd (Ni_2O_3 und Co_2O_3) zu diesem Zweck verwendet. Eine vollkommene Lösung der Aufgabe scheint jedoch bisher noch nicht vorzuliegen, was aber verständlich wird, wenn man die Schwierigkeiten würdigt, die es mit sich bringen muß, den Oxydationsprozeß gerade bei der Stufe der leicht oxydablen Aldehyde aufzuhalten. Dieser Umstand macht es erklärlich, daß in der Regel neben dem Aldehyd eine mehr oder minder große Menge der entsprechenden Karbonsäure entsteht.

Eine weitere Methode lehnt sich an die Darstellung der Alkohole aus den entsprechenden Estern der Halogenwasserstoffsäuren an. So erhält man Aldehyde aus den entsprechenden Dihalogenderivaten, indem man z. B. das Benzalchlorid durch Hydrolyse [Erhitzen mit $Ca(OH)_2$ unter Druck] überführt in Benzaldehyd:

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5 \cdot CHO + 2\,HCl\,.$$

Bemerkenswert ist, daß auch konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure sowie entwässerte Oxalsäure (bei Temperaturen $> 100^0$) die Abkömmlinge des Benzalchlorids, z. B. (2), in die entsprechenden Benzalde-

(2) 

hyde überzuführen vermögen. Ferner üben auch organische Eisenverbindungen oder metallisches Eisen bei höheren Temperaturen einen reaktionsbeschleunigenden Einfluß in dieser Richtung aus.

Auch hat man versucht, Karbonsäuren und ihre Ester durch Reduktion überzuführen in Aldehyde, und zwar auf elektrolytischem Wege. Technisch dürfte dieses Verfahren wohl kaum Anwendung finden, während die oben genannten Reaktionen zum Teil sehr wichtig sind. Für technische Zwecke am billigsten dürfte es wohl sein, Benzylchlorid zunächst zum Benzalchlorid weiter zu chlorieren und das Benzalchlorid durch Hydrolyse in Gegenwart alkalibindender Mittel überzuführen in Benzaldehyd, mit anderen Worten, sich des Chlors als Oxydationsmittel zu bedienen an Stelle der teuren Chrom- oder Salpetersäure und ihrer Salze.

Zwei weitere interessante Reaktionen seien hier noch angeführt, obgleich sie bisher technisch keine Anwendung gefunden haben dürften, weil sie wohl nicht ohne Schwierigkeiten im großen Maßstabe ausführbar sind. Unerörtert kann hier bleiben die technisch kaum in Betracht kommende allgemeine Methode zur Herstellung von Aldehyden, beruhend auf der Destillation eines Gemisches der Kalksalze der Ameisensäure und der dem Aldehydradikal entsprechenden Karbonsäure:

$$\begin{matrix} H \cdot CO \cdot O \\ R \cdot CO \cdot O \end{matrix}\!\!>\!Ca \xrightarrow[-CaCO_3]{} \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO\,.$$

Diesem Schema entspricht z. B. die Entstehung des Benzaldehyds durch Destillation des Gemisches der Kalksalze der Ameisensäure und der Benzoesäure.

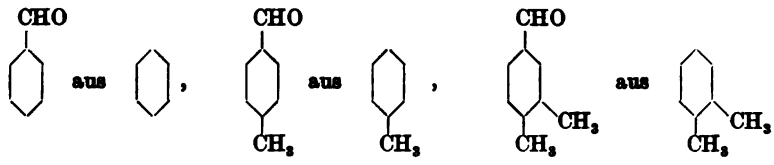
Jedoch in einer anderen Richtung ist die Ameisensäure von Interesse; zunächst, für die Zwecke der modifizierten Friedel-Craftsschen Synthese, in Form ihres Säurechlorids, $H \cdot CO \cdot Cl$, das zwar als solches nicht existenzfähig ist, aber gemäß dem Verfahren von Gattermann in Gestalt seiner beiden Komponenten, CO und HCl, zu wirken vermag. Den engen Beziehungen entsprechend, die zwischen Kohlenoxyd, CO, und Ameisensäure, $H \cdot CO \cdot OH$, bestehen, kann man sich das Ameisensäurechlorid aufgebaut denken aus seinen beiden Spaltstücken CO und HCl, ähnlich wie CO übergeführt werden kann durch Natronlauge in ameisensaures Natron, indem sich die Elemente des Natronhydrats an das CO addieren (1). Lagert sich Salzsäure an Kohlenoxyd

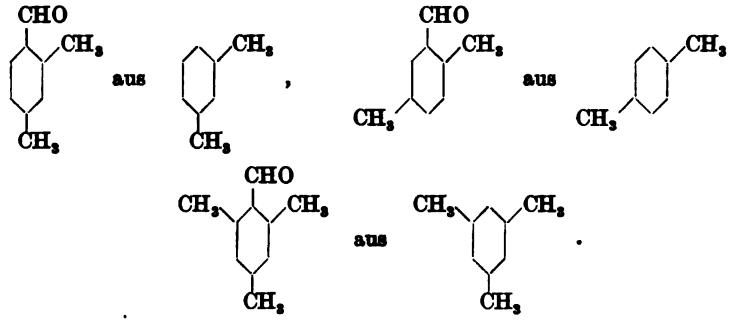
$$(1)\quad CO + \begin{matrix} H \\ | \\ ONa \end{matrix} \rightarrow CO\!<\!\begin{matrix} H \\ ONa \end{matrix}$$

an, so wird gleichfalls der vorher zweiwertige Kohlenstoff vierwertig, und es entsteht die gesättigte Verbindung $H \cdot CO \cdot Cl$. An Stelle des nicht existenzfähigen oder äußerst labilen Ameisensäurechlorids hat man nun mit gutem Erfolg seine beiden Generatoren, d. h. das Gemisch von Salzsäure und Kohlenoxyd, in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken lassen und auf diese Weise analog der Friedel-Craftsschen Synthese (siehe unten) aromatische Aldehyde erhalten:

$$R \cdot H + ClCOH \xrightarrow[-HCl]{\text{i. Ggw. v. } AlCl_3} R \cdot CO \cdot H\,.$$

Auf diese Weise ist erhalten worden:





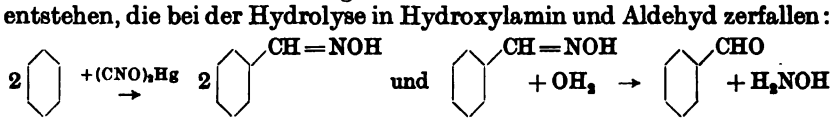
Gattermann ist dann noch einen Schritt weiter gegangen. Statt des Kohlenoxyds hat er die Blausäure, gleichzeitig mit Salzsäure, zur Reaktion gebracht, also an Stelle von C = O das Imid, C = NH. Infolgedessen wurden erhalten, gemäß dem Schema:

$$R \cdot H + Cl \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown H\end{smallmatrix} \text{ (hypothetisch) } \xrightarrow[-HCl]{\text{i. Ggw. v. } AlCl_3} R \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown H\end{smallmatrix},$$

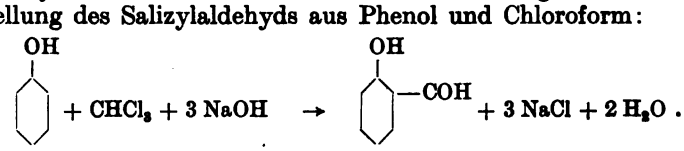
an Stelle der Aldehyde, R · CO · H, die Imine, R · C(NH)H, Verbindungen, die den Aldehyden entsprechen, durch Hydrolyse mit Säure sehr leicht Ammoniak abspalten (1) und dabei aromatische Aldehyde liefern. Theoretisch interessant, aber technisch wegen der Gefährlich-

$$(1) \quad R \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown H\end{smallmatrix} \xrightarrow{+H_2O} R \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} + NH_3$$

keit nicht anwendbar, ist die Reaktion des Knallquecksilbers gegenüber aromatischen Verbindungen, wobei Benzaldoxime, R · CH = NOH, entstehen, die bei der Hydrolyse in Hydroxylamin und Aldehyd zerfallen:

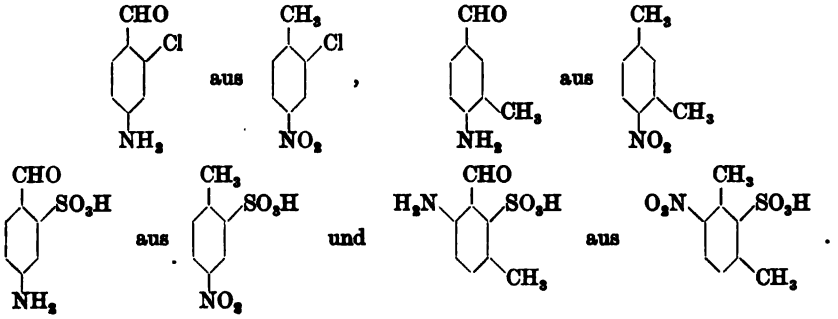


Dem labilen Ameisensäurechlorid, H · CO · Cl, steht nahe das verhältnismäßig beständige Chloroform H · CCl_3. Dieses ist aromatischen Phenolen gegenüber zu einer ähnlichen Reaktion befähigt wie das Säurechlorid H · CO · Cl. Die Reaktion findet sogar in wässerig-alkalischer Lösung statt und führt unmittelbar zu den aromatischen Oxyaldehyden. Einer der bekanntesten und wichtigsten Fälle ist die Darstellung des Salizylaldehyds aus Phenol und Chloroform:



Analog reagieren die Naphthole und ihre Derivate. So erhält man z. B. aus den Naphtholsulfonsäuren auf diesem Wege leicht die entsprechenden Oxynaphthaldehydsulfonsäuren. Noch einer typischen, für die Aldehyddarstellung verwertbaren und auch technisch bemerkens-

werten Reaktion der o- und p-Nitrotoluole ist hier zu gedenken: Unter der Einwirkung von Schwefel, gelöst in Alkali (oder in rauchender Schwefelsäure) findet eine Wanderung des Sauerstoffs von der Nitrogruppe an die Methylgruppe statt, und man erhält aus p-Nitrotoluol den p-Aminobenzaldehyd. In analoger Weise entstehen aus o- und p-Nitrobenzylalkohol die entsprechenden Aminoaldehyde. Ferner:



Über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe der o- und p-Nitrotoluole gegenüber Nitrosoverbindungen und Estern siehe auch S. 179.

Eine ganz allgemeine Methode, um Ketone zu erzeugen, die sich mit dem oben geschilderten Ameisensäurechloridverfahren nahe berührt, beruht auf der Einwirkung von Karbonsäurechloriden, $R \cdot CO \cdot Cl$, auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart eines salzsäureabspaltenden Mittels (Friedel-Crafts). So z. B. liefert Benzol mit Azetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid das Methylphenylketon oder Azetophenon:

$$C_6H_5 \cdot H + Cl \cdot CO \cdot CH_3 \xrightarrow[-HCl]{\text{i. Ggw. v. } AlCl_3} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 .$$

Wendet man eine Karbonsäure an, in der sich zwei OH-Gruppen durch Chlor ersetzen lassen, z. B. die Kohlensäure in Form von Phosgen, $COCl_2$, so kann man die beiden Chloratome gleichzeitig in Reaktion setzen, und man erhält dann ein symmetrisches Keton von der Konstitution:

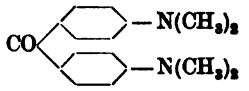
$$CO\langle{}^{R}_{R} .$$

Die Leichtigkeit, mit der die Ketonbildung erfolgt, hängt in hohem Maße von den im aromatischen Kern bereits vorhandenen Substituenten ab. Paradisubstituierte Verbindungen scheinen schwieriger zu reagieren als die entsprechenden o- und m-Verbindungen.

Eine sehr wichtige Anwendung findet die Friedel-Craftssche Reaktion bei der Darstellung des sog. Michlerschen Ketons. Läßt man 1 Mol. Dimethylanilin auf 1 Mol. Phosgen einwirken, so erhält man zunächst durch Austritt von 1 Mol. Salzsäure das Dimethylaminobenzoylchlorid (1). Wenn ein zweites Molekül Dimethylanilin mit

(1) $(CH_3)_2N-C_6H_4-H + Cl \cdot CO \cdot Cl \xrightarrow[-HCl]{} (CH_3)_2N-C_6H_4-CO \cdot Cl$

diesem Körper reagiert, so entsteht, unter nochmaligem Austritt von Salzsäure, aus dem Säurechlorid das Keton (1) Dieses Michlersche Keton spielt eine außerordentlich wichtige Rolle bei der Synthese von Di- und Triarylmethanfarbstoffen (siehe S. 286).

(1) 

Bei der Hydrolyse des eben genannten Dimethylaminobenzoylchlorides erhält man, indem Chlor durch OH ersetzt wird, eine Karbonsäure, die Dimethylaminobenzoesäure: $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Phenole und Naphthole reagieren in Gegenwart von Kondensationsmitteln ($ZnCl_2$) auch mit den Karbonsäuren selbst zu Oxyketonen.

Ebenso wie man aus einem primären Alkohol durch Oxydation einen Aldehyd erzeugt:

$$R \cdot CH_2 \cdot OH + O \xrightarrow[-H_2O]{} R \cdot CO \cdot H,$$

so läßt sich aus einem sekundären Alkohol durch Oxydation sehr leicht ein Keton gewinnen (2). Statt vom sekundären Alkohol (3)

(2) $\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot OH + O \xrightarrow[-H_2O]{} \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO$

kann man unter Umständen auch vom entsprechenden Methanderivat (4) ausgehen. Demgemäß kann man das Michlersche Keton, abgesehen

(3) $\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot OH$ (4) $\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH_2$

von der oben erwähnten Synthese, sowohl aus dem sekundären Alkohol, dem sog. Tetramethyldiaminobenzhydrol (5), als auch aus dem ent-

(5) $\begin{matrix} (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot OH$

sprechenden Methanderivat, dem Tetramethyldiaminodiphenylmethan (6), erzeugen. Das eben genannte Hydrol, auch Michlers Hydrol

(6) $\begin{matrix} (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$

genannt, entsteht einerseits durch Oxydation des Methankörpers:

$$>CH_2 + O \rightarrow >CH \cdot OH,$$

andererseits aber auch durch Reduktion des Michlerschen Ketons:

$$>CO + H_2 \rightarrow >C\!\!<\!\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$$

In einzelnen Fällen findet auch das Grignardsche Verfahren zur Erzeugung von Ketonen und Alkoholen in der Technik Anwendung, obwohl die Benutzung von metallischem Magnesium das Verfahren so erheblich verteuert, daß es nur in solchen Fällen zur Verwendung gelangt, in denen es sich um sonst schwer zugängliche Endprodukte handelt, wie sie für die Farbstoffgewinnung nur ausnahmsweise in

Betracht kommen. Nach Grignard läßt man ein Magnesiumhalogenalkyl oder -Aryl, welches seinerseits durch Addition von Halogenalkyl oder -Aryl an metallisches Magnesium unter geeigneten Bedingungen, meist in ätherischer Lösung, entsteht (1), einwirken auf einen Karbon-

$$(1)\quad Mg + \begin{matrix} Br \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow Mg\begin{matrix} Br \\ CH_3 \end{matrix}$$

säureester, z. B. $R \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. Hierbei erhält man, indem das Magnesiumhalogenalkyl oder -Aryl, beispielsweise (2), sich an den Ester

$$(2)\quad Mg\begin{matrix} Br \\ CH_3 \end{matrix}$$

anlagert, wobei der Sauerstoff der Karbonylgruppe „aufgerichtet" wird, zunächst einen Zwischenkörper von der Konstitution (3). Zer-

$$(3)\quad R \cdot C\begin{matrix} OMgBr \\ CH_3 \\ O-CH_3 \end{matrix}$$

setzt man diesen Zwischenkörper mit Wasser, so erhält man das Keton. Es scheidet sich Magnesiumoxybromid ab und gleichzeitig der Alkohol, der zur Veresterung der Karbonsäure gedient hatte. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:

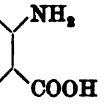
$$R-C\begin{matrix} OMgBr \\ CH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} + H_2O \rightarrow R \cdot CO \cdot CH_3 + Mg\begin{matrix} OH \\ Br \end{matrix} + CH_3 \cdot OH.$$

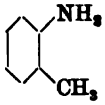
Läßt man auf das so erhaltene Keton nochmals 1 Mol. Magnesiumhalogenalkyl oder -Aryl einwirken, so erhält man einen tertiären Alkohol, etwa nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + Mg\begin{matrix} CH_3 \\ Br \end{matrix} \rightarrow R \cdot C\begin{matrix} OMgBr \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} R \cdot C\begin{matrix} CH_3 \\ OH \\ CH_3 \end{matrix} + \text{usw.}$$

Die Karbonsäuren können nach bekannten Methoden erhalten werden durch Oxydation der entsprechenden Methanderivate, Alkohole, Aldehyde und, wovon technisch wohl kaum Gebrauch gemacht wird, durch Oxydation von Ketonen, wobei aber eine oxydative Spaltung des Moleküls stattfindet.

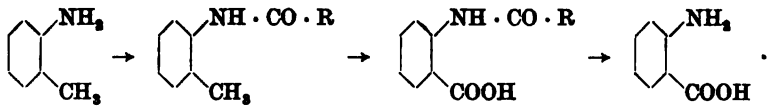
Was die Verwirklichung der ersten Reaktion, nämlich die Oxydation der Methanderivate betrifft, so ist sie vornehmlich in bezug auf den Indigo eifrig untersucht worden, und es haben sich verschiedene neue Methoden gefunden, um zu derartigen Karbonsäuren zu gelangen. Um z. B. Anthranilsäure (4) zu erzeugen, würde man ausgehen müssen vom o-Toluidin (5).

(4) 

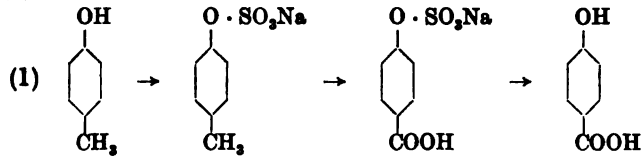
(5) 

Die Oxydation des o-Toluidins, d. h. die Überführung von CH_3 in COOH, läßt sich jedoch nicht ohne weiteres bewerkstelligen wegen der Amino-

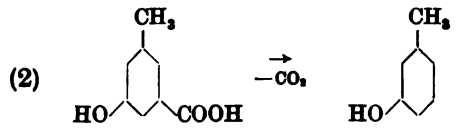
gruppe, die vor der Oxydation geschützt werden muß. Dies geschieht z. B. durch die Azylierung, d. h. durch die Einführung eines Säurerestes in die Aminogruppe. Nach der Oxydation findet dann die Verseifung statt, wodurch die Azylgruppe wieder entfernt wird. Die Darstellung der Anthranilsäure aus o-Toluidin nach dem eben genannten Verfahren läßt sich veranschaulichen durch die folgenden Formeln:



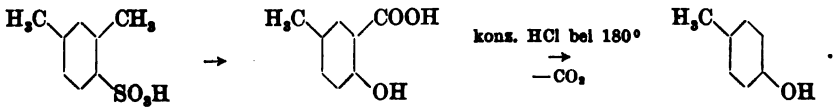
Analog den Aminen verhalten sich die Phenole. Auch bei ihnen muß die OH-Gruppe während der Oxydation einer Methylgruppe geschützt werden. Dies geschieht z. B. durch Veresterung mit Schwefelsäure (1).



Auf die oxydierenden Wirkungen der Alkalischmelze wurde schon auf S. 204 hingewiesen. Aus den drei Kresolen z. B. entstehen durch schmelzendes Kali die entsprechenden Oxybenzoesäuren, wobei zu bemerken ist, daß diese drei Isomeren sich bezüglich der Haftfestigkeit der Karboxylgruppen nicht unwesentlich unterscheiden, insofern als COOH-Gruppen in m-Stellung zum Hydroxyl durchgehends erheblich fester im Kern sitzen als in o- oder p-Stellung. Die Reaktion (2) erfordert z. B. Erhitzen mit Natronkalk auf höhere Temperatur.

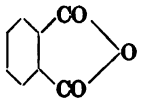


Unter geeigneten Bedingungen läßt sich die Verschmelzung einer Sulfogruppe verbinden mit der Oxydation einer CH_3-Gruppe:



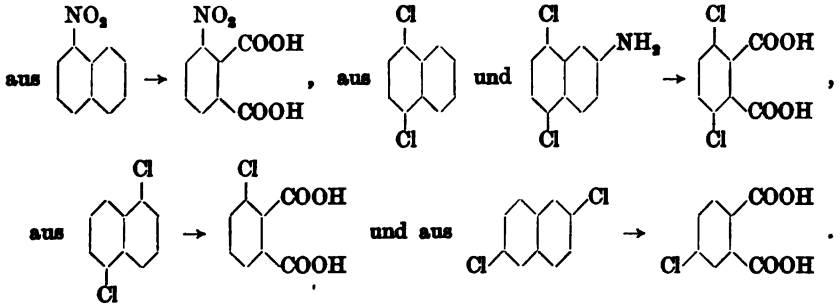
Interessant ist die Darstellung der Karbonsäuren (abgesehen von der Verwendung der Verbindungen mit dem Rest CH_3 oder anderen sog. Seitenketten wie C_2H_5 oder $CH = CH_2$) durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffringes, wie er z. B. im Naphthalin gegeben ist. Die Oxydation des Naphthalins führt zur Phthalsäure und deren An-

hydrid (1), das für die Indigosynthese Anwendung gefunden hat (siehe S. 202). Phthalsäure hatte aus diesem Grunde eine Zeitlang hervorragende Bedeutung, heute jedoch nicht mehr in gleichem Maße. Immerhin hat die Phthalsäure aus Naphthalin auch heute noch für die

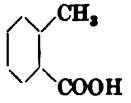
(1) 

Synthese der Phthaleine, Rhodamine usw. großes Interesse. Die Darstellung der Phthalsäure aus Naphthalin ist übrigens ein Problem, das früher schon seine Lösung gefunden hat, wenn auch unvollkommen insofern, als die Oxydation früher durch die teure Salpetersäure oder Chromsäure bewirkt wurde. Es ist ein Verdienst von Eugen Sapper, ein anderes, sehr wichtiges Verfahren angegeben zu haben, welches beruht auf der Oxydation des Naphthalins durch SO_3 in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilbersalzen. Hierbei entsteht aus SO_3, das den Sauerstoff an das Naphthalin abgibt, SO_2; dies wird nach dem Kontaktverfahren wieder in SO_3 übergeführt. Es findet also ein Kreisprozeß statt, der, wie man sieht, in letzter Linie nur den Sauerstoff der Luft als Oxydationsmittel erfordert. Leider hat dieser genial durchgeführte Prozeß infolge der oben genannten Gründe heute einen großen Teil seiner Bedeutung verloren. Was das Verhalten der Naphthalinderivate bei der Oxydation anlangt, so hat sich folgendes ergeben:

Naphthalinsulfonsäure sowie Amino- und Oxynaphthaline liefern Phthalsäure selbst; hingegen erhält man:

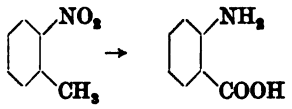


Im nahen Zusammenhange mit der Überführung des Naphthalins in Phthalsäure steht die schon auf S. 211f. erwähnte Aufspaltung des einen Naphthalinkernes im 1, 3-Dioxynaphthalin und seinen Derivaten, wobei neben Essigsäure die o-Toluylsäure (2) oder ihre Oxyderivate entstehen.

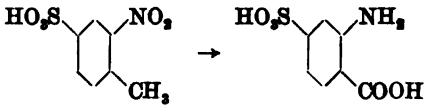
(2) 

Eine andere Reaktion sei hier noch angeführt, die gleichfalls infolge ihrer Beziehungen zur Indigosynthese ein vorübergehendes Interesse

in Anspruch genommen hat. Sie beruht auf einer Abwanderung des Sauerstoffes vom Stickstoff an den Kohlenstoff und umgekehrt des Wasserstoffes vom Kohlenstoff an den Stickstoff, und zwar vollziehen sich diese Wanderungen am o-Nitrotoluol, dem wir schon mehrfach begegneten, und das dabei in die isomere Anthranilsäure übergeht, entsprechend dem Schema (1). Besonders unter der Einwirkung von Al-

(1) 

kalien findet eine derartige Umlagerung statt. In analoger Weise entsteht aus der o-Nitrotoluolsulfonsäure die sog. Sulfoanthranilsäure (2).

(2) 

Eine weitere Methode zur Darstellung von Karbonsäuren beruht auf der Verseifung der Nitrile: $R \cdot CN + 2\,H_2O \rightarrow R \cdot COOH + NH_3$. Benzonitril, $C_6H_5 \cdot CN$, ist im Steinkohlenteer vorhanden; es läßt sich aus ihm durch Fraktionieren gewinnen und kann durch Verseifung in die entsprechende Karbonsäure, die Benzoesäure, übergeführt werden. Man kann derartige Nitrile, wenn auch mit wenig befriedigender Ausbeute, herstellen aus den entsprechenden sulfonsauren Salzen durch Destillation mit Zyankali oder Zyannatrium (siehe S. 152):

$$R \cdot SO_3Na + NaCN \rightarrow R \cdot CN + Na_2SO_3.$$

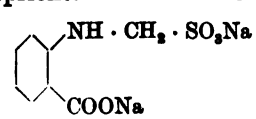
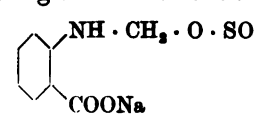
Es findet hierbei also ein Austausch der Sulfogruppe gegen die Zyangruppe statt (siehe auch die Darstellung der Nitrile aus den entsprechenden Aminen über die Diazoniumverbindungen (siehe Schema S. 203).

Eine besonders glatte Anwendung kann dieses Verfahren des Ersatzes von Sulfogruppen oder richtiger wohl der isomeren Schwefligsäureestergruppen, $O \cdot SO_2Na$, durch Zyan finden bei der Darstellung der Phenylglyzin-o-Karbonsäure.

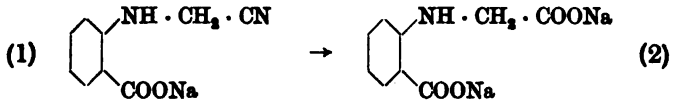
Behandelt man Anthranilsäure mit Formaldehyd + Bisulfit, dem sog. oxymethylensulfonsauren Natron (3), so entsteht eine Verbindung,

$$(3)\quad CH_2\!<\!\begin{matrix}OH\\O \cdot SO_3Na\end{matrix}$$

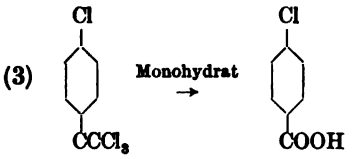
die nicht ganz zutreffend als Monomethylanthranil-ω-sulfonsaures Natron bezeichnet wird und deren Zusammensetzung der Formel (4) oder besser (5) entspricht. Man nimmt also richtiger wohl eine Verkettung des

(4)  oder  (5)

Kohlenstoffs der CH_2-Gruppe mit dem Schwefel durch Vermittlung von Sauerstoff an. Das sulfonsaure Salz setzt sich durch Erhitzen mit Zyannatrium in wässeriger Lösung zu dem entsprechenden Nitril der ω-Zyanmethylanthranilsäure (1), um, die sich durch Verseifung in die entsprechende Karbonsäure, die Phenylglyzin-o-Karbonsäure (2), überführen läßt.



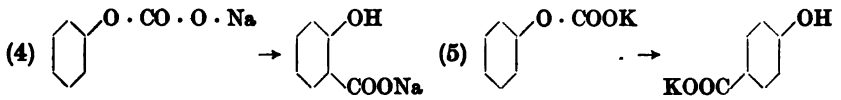
Analog dem Benzalchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, verhält sich das Benzotrichlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_3$, das durch Hydrolyse, zweckmäßig in Gegenwart säurebindender Mittel, in Benzoesäure übergeht. Auch konzentrierte H_2SO_4 vermag in gleicher Richtung zu wirken (siehe S. 228) (3).



Eine sehr wichtige Methode zur Darstellung von Karbonsäuren verdankt man der Einwirkung von Kohlensäure auf die Phenole bzw. deren Alkalisalze. Auch hier wird also, ganz analog wie bei der Darstellung der Alkohole mittels Formaldehyd (siehe S. 227) und der Aldehyde mittels Chloroform (siehe S. 230), der Eintritt des organischen Restes in den aromatischen Kern wesentlich erleichtert durch das Vorhandensein einer auxochromen Gruppe. Der Verlauf der Reaktion hängt in weitgehendem Maße von den Bedingungen ab, unter denen sie vor sich geht. Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium z. B. entsteht bei niederen Temperaturen das Natriumphenylkarbonat:

$$C_6H_5 \cdot O \cdot Na + CO_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot Na,$$

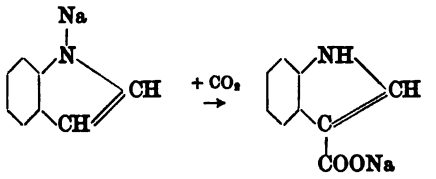
das bei höheren Temperaturen eine Umlagerung erleidet, indem die Karboxylgruppe vom Sauerstoff in den Kern wandert, und zwar ganz vorwiegend in die o-Stellung (4); während bei Verwendung von Phenolkali die Karboxylgruppe in die p-Stellung wandert (5). Im ersteren



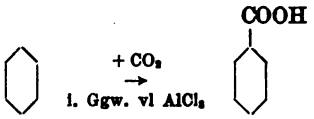
Falle entsteht das Natronsalz der technisch außerordentlich wichtigen Salizylsäure, im letzteren Falle das Kaliumsalz der p-Oxybenzoesäure, die bisher ohne technische Bedeutung geblieben ist. Die beiden oben genannten Phasen der Salizylsäuresynthese lassen sich auch zu einer einzigen Operation zusammenziehen dadurch, daß man Kohlensäure nicht zunächst bei niederen, sondern sofort bei höheren Tempe-

raturen auf Phenolnatrium einwirken läßt. Die Synthese ist einer ausgedehnten Anwendung fähig, wenngleich ihre Hauptbedeutung in ihrer Anwendung für die Salizylsäurefabrikation liegt.

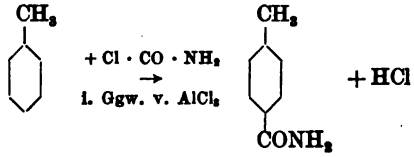
In neuerer Zeit hat man eine analoge Reaktion ausgeführt, welche darin besteht, daß man Kohlensäure nicht nur auf die Natriumverbindungen der Phenole, sondern auch auf die Natriumverbindungen gewisser substituierter Amine einwirken läßt, z. B. auf Indol- oder Karbazolnatrium. Die hierbei entstehenden Karbonsäuren (1) stehen an technischer Bedeutung, zunächst wenigstens, der Salizylsäure weit nach.

(1) 

Selbst Kohlenwasserstoffe lassen sich unter gesteigerten Bedingungen (Anwendung von $AlCl_3$) karboxylieren (2). Wendet man statt CO_2 das

(2) 

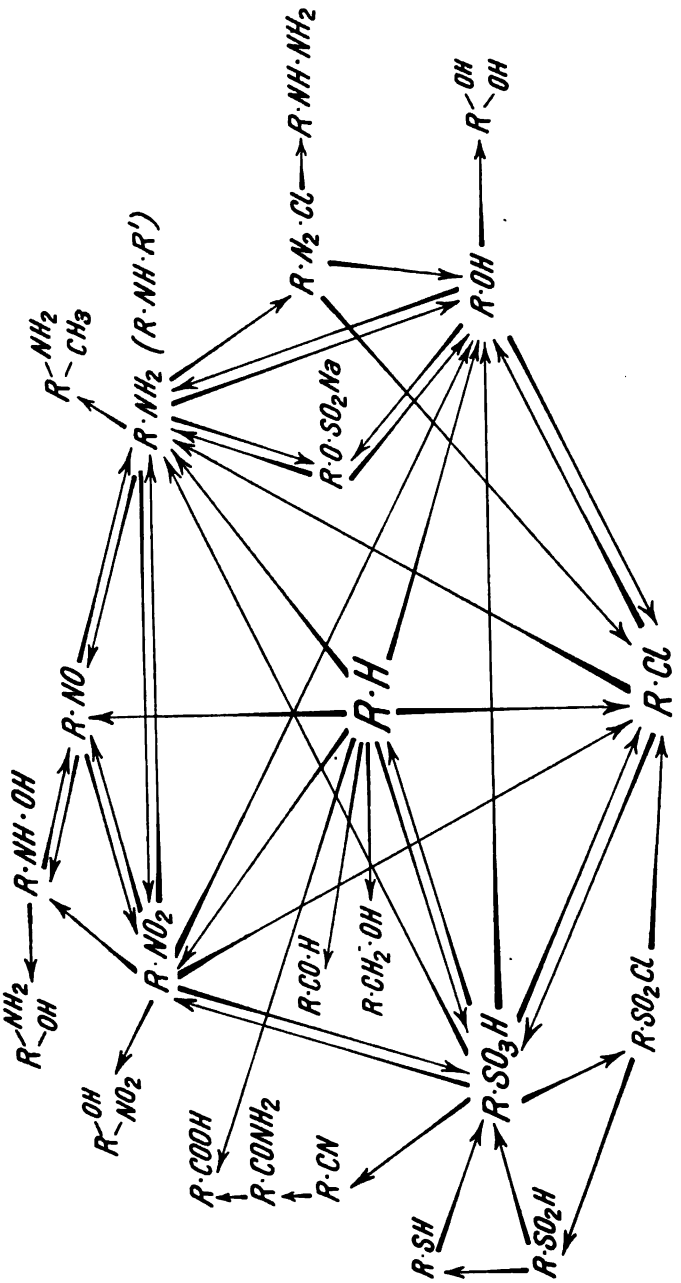
Chlorkohlensäureamid, $Cl \cdot CO \cdot NH_2$, an, so verläuft die Reaktion in analoger Weise unter Bildung eines Karbonsäureamides (3). Bei der

(3) 

Karboxylierung von Phenolen läßt sich an Stelle der Kohlensäure auch Tetrachlorkohlenstoff (analog dem Chloroform) in alkoholischem Kali verwenden. Aus Phenol entsteht hierbei vorwiegend p-Oxybenzoesäure, daneben Salizylsäure.

Die wichtigsten oder theoretisch interessantesten Reaktionen aus dem Kapitel über die Darstellung der Zwischenprodukte sind in dem nachfolgenden Gesamtschema noch einmal übersichtlich zusammengestellt. Auf nähere Erläuterungen mußte, um die an sich schon außerordentlich mannigfaltigen Beziehungen nicht zu verwirren, an dieser Stelle verzichtet werden. Sie müssen im Text eingesehen werden.

Gesamtschema der Methoden zur Darstellung der Zwischenprodukte für die Teerfarbenfabrikation.



III. Kapitel.

Die Farbstoffe.

1. Theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution.

Es ist bekannt, daß das weiße Licht der Sonne sich durch geeignete Vorrichtungen in eine große Zahl von Farben auflösen läßt, durch deren Vereinigung andererseits wieder Weiß entsteht. Die Zerlegung des Lichtes in die sog. Spektralfarben, Rot, Orange, Gelb, Gelbgrün, Grün, Blaugrün, Zyanblau, Indigblau und Violett wird ermöglicht z. B. durch die unterschiedliche Brechbarkeit der im weißen Licht enthaltenen farbigen Strahlen. Von der Gesamtheit der etwa von der Sonne zur Erde gelangenden Strahlen ist für das menschliche Auge aber, wie nähere Untersuchungen ergeben haben, nur ein beschränkter Teil sichtbar, während ein anderer großer Teil vom menschlichen Auge nicht wahrgenommen werden kann, ähnlich wie dies auch für unser Ohr bei den besonders hohen oder besonders niedrigen Tönen der Fall ist. Wie ferner bei den Tönen die Höhe bedingt ist durch die Zahl der Schwingungen in der Zeiteinheit, also ist es auch bei den Farben. Nur Farben von bestimmter Schwingungszahl sind für das menschliche Auge wahrnehmbar, und neben den sichtbaren Strahlen gibt es eine große Zahl von solchen mit geringerer Schwingungszahl, die ultraroten, und andererseits von solchen mit größerer Schwingungszahl, die ultravioletten, deren Vorhandensein nach oben Gesagtem nicht mit dem menschlichen Auge empfunden, wohl aber z. B. durch die photographische Platte nachgewiesen werden kann. Es besteht nun ein gewisser Zusammenhang zwischen Schwingungszahl und Wellenlänge, insofern als die Strahlen von großer Schwingungszahl durch kleine Wellenlängen und umgekehrt die Strahlen von kleiner Schwingungszahl durch große Wellenlängen ausgezeichnet sind. Eine Tatsache, die sich unmittelbar ergibt aus der gleichen Geschwindigkeit, mit der die Lichtstrahlen verschiedener Schwingungszahl den Äther durcheilen. Man kann daher die Lichtstrahlen ebensowohl durch ihre Schwingungszahl, wie durch ihre Wellenlänge kennzeichnen. Die dem menschlichen Auge sichtbaren Strahlen besitzen eine Wellenlänge zwischen 760 und 400 Mikromillimetern ($1\,\mu\mu$ = der millionste Teil eines Millimeters). Die Wellenlänge der bisher gemessenen ultraroten Strahlen soll sich zwischen etwa 60000

und 760, die der ultravioletten Strahlen zwischen 400 und 100 $\mu\mu$ bewegen[1]). Inwiefern insbesondere auch die Berücksichtigung der ultravioletten Strahlen für die neuere Betrachtung gefärbter Körper von Bedeutung geworden ist, soll später noch angedeutet werden. Wird aus einem Bündel weißen Lichtes eine Strahlenart, z. B. Rot, entfernt, so erscheint das Licht nicht mehr weiß, sondern als eine Mischung der übrigbleibenden Farben, und zwar in diesem Falle als Blaugrün. Da demnach Rot und Blaugrün sich zu Weiß ergänzen, so nennt man Blaugrün die Ergänzungs- oder Komplementärfarbe von Rot oder Rot die Komplementärfarbe von Blaugrün. Ordnet man an den Ecken eines regelmäßigen Zehnecks die Farbentöne z. B. in der folgenden Reihenfolge an: Rot, Orange, Gelb, Gelbgrün, Grün, Blaugrün, Zyanblau, Indigo, Violett, Rotviolett, so befindet sich z. B. das Gelb dem Indigo; das Grün dem Rotviolett gegenüber, und zwar ist die obige Reihenfolge so gewählt, daß jede Farbe zu der gegenüberliegenden die Komplementärfarbe darstellt, also, wie bereits oben erwähnt, Rot ist komplementär zu Blaugrün, Grüngelb ist komplementär zu Violett u. dgl. Trifft nun weißes Licht auf einen unserem Auge etwa rot erscheinenden Gegenstand, so müssen wir annehmen, daß sämtliche anderen, nicht roten Lichtstrahlen von diesem Körper vernichtet oder absorbiert worden sind. Etwas Analoges gilt für einen uns grün oder blau erscheinenden Gegenstand, d. h. alle Strahlen, welche nicht grün oder blau sind, sind absorbiert worden, und nur die grünen oder blauen gelangen in unser Auge[2]). Ähnlich verhält es sich, wenn das Licht durch gefärbte Lösungen dringt. Ein Teil der Strahlen wird absorbiert, ein anderer Teil, der in unserem Auge die besondere Farbenempfindung hervorruft, wird durchgelassen. Eine Erweiterung haben diese Anschauungen, die sich auf farbige Körper beziehen, erfahren durch die Erkenntnis, daß auch solche Körper, die uns als farblose Flüssigkeiten oder als weiße feste Körper erscheinen, sich gegenüber den eindringenden Lichtstrahlen durchaus nicht indifferent verhalten, sondern daß eine mehr oder minder weitgehende Absorption von Lichtstrahlen stattfindet, und zwar solcher Lichtstrahlen, die im Ultrarot oder im Ultraviolett liegen und daher unserem Auge

[1]) Die Wellenlänge für Na-Licht beträgt 0,0005892 mm = 589,2 $\mu\mu$ = 5892 Angström-Einheiten (A.-E.). Die Schwingungszahl in der Sekunde $= \frac{\text{Lichtgeschwindigkeit}}{\text{Wellenlänge}}$ beträgt für dasselbe Licht (Linie D) $\frac{300 \cdot 10^{15}}{598{,}2}$ = ca. 509 Billion. Unter einer „reziproken Angström-Einheit, einer Größe, mit der meist bei graphischen Darstellungen gearbeitet wird, versteht man die Anzahl der Schwingungen auf 1 mm. Für die Linie D ergibt sich der Wert $\frac{10^6}{589{,}2}$ = ca. 1700. Für den Beginn des Ultravioletts beträgt die Wellenlänge 400 $\mu\mu$ = 4000 A.-E., also 2 · 500 (Schwingungen auf 1 mm oder) r · A.-E. (reziproke A.-E.). Man findet den Wert für r · A.-E. nach obigem auch gemäß der Formel $r \cdot \text{A.-E.} = \frac{10^7}{\text{A.-E.}}$.

[2]) Die anderen Möglichkeiten, die sich aus der Erkenntnis der Komplementärfarben ohne weiteres ergeben, sind der Einfachheit halber hier nicht berücksichtigt.

nicht sichtbar sind. Wenn daher auch für den täglichen Gebrauch die Unterscheidung der chemischen Körper in farbige und nichtfarbige zulässig und zweckmäßig erscheint, so hat doch die Feststellung derjenigen Strahlen, und zwar sowohl der sichtbaren wie der unsichtbaren, die absorbiert werden, in chemischer Beziehung eine große Bedeutung.

Wie von Lambert festgestellt wurde, schwächt beim Durchgang eines Lichtstrahles von bestimmter Wellenlänge durch einen homogenen festen Körper oder eine homogene Lösung jedes Schichtelement die Intensität des Lichtes um den gleichen Betrag, so daß also die Schwächung des Lichtstrahles von dem innerhalb des festen Körpers oder der Lösung zu durchlaufenden Wege abhängig ist. Auf Grund des Lambertschen Gesetzes bezeichneten Bunsen und Roscoe als Extinktionskoeffizienten den reziproken Wert derjenigen Schichtdicke, welche ein fester Körper oder eine Lösung haben muß, um das durchgehende Licht auf ein Zehntel der Intensität des eintretenden Lichtes herabsetzen zu können. Der Extinktionskoeffizient stellt demnach ein Maß für die Stärke der Absorption dar, wobei vorausgesetzt ist, daß bei Lösungen farbiger Körper das farblose Lösungsmittel selbst nicht absorbiert. Von Beer wurde weiterhin gefunden, daß ein bestimmter Zusammenhang zwischen der Absorption des Lichtes und der Konzentration der Lösungen besteht, und zwar ist die Absorption der Konzentration proportional. Man erreicht also dieselbe Wirkung durch konzentrierte Lösungen wie durch dicke Schichten, und es wirkt eine n-mal so dicke Schicht bei gleicher Konzentration in gleichem Maße absorbierend wie eine n-mal so konzentrierte Lösung von der gleichen Schichtdicke, oder anders ausgedrückt, damit die Lösungen gleich stark absorbieren, müssen die Schichtdicken den Konzentrationen umgekehrt proportional sein. Von den durch Lambert und Beer gefundenen Tatsachen hat insbesondere Hartley Gebrauch gemacht bei der Konstruktion von Schwingungs- oder Absorptionskurven. Das sind Kurven, bei denen die Schwingungszahlen als Abszissen und die Schichtdicken bzw. deren Logarithmen als Ordinaten dienen und welche demgemäß erkennen lassen einerseits die Lage der Absorptionsstreifen und andererseits die verschiedenen Stärken der Absorption bei wechselnden Schichtdicken oder Konzentrationen. Die Herstellung der Absorptionskurven geschieht mit Hülfe einer großen Zahl von photographischen Aufnahmen der Absorptionsspektren, bei wechselnder Schichtdicke oder Konzentration der Lösungen. Es sind große Reihen sowohl von Farbstoffen (durch Formanek) als auch von farblosen Körpern spektroskopisch aufgenommen worden, und es hat sich dabei leicht erkennen lassen, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Konstitution eines chemischen Individuums und seinen Absorptionskurven besteht derart, daß man aus den Absorptionskurven Rückschlüsse auf die Konstitution und, was auch praktisch unter Umständen von Bedeutung ist, auf die Reinheit von Farbstoffen ziehen kann. Ja man kann sogar die

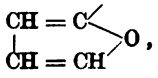
chemische Umwandlung, die ein Farbstoff durch chemische Eingriffe erleidet, durch spektroskopische Betrachtung aufeinanderfolgender Proben erkennen und auf diese einfache und ziemlich sichere Weise den Punkt feststellen, wann die gewünschte Reaktion als beendigt anzusehen ist.

Hartley hat in einzelnen Fällen, in denen die Konstitutionsermittlung auf Grund rein chemischer Methoden zu Schwierigkeiten führte, durch seine optische Methode mit sehr großer Wahrscheinlichkeit eine Entscheidung über die eine oder die andere Auffassung treffen können. Es zeigte sich z. B., daß die Absorptionskurven für Isatin und N-Methylisatin eine gewisse Übereinstimmung zeigten und verschieden waren von dem isomeren O-Methylisatin. Hartley hat daraus den Schluß gezogen, daß die Konstitution des Isatins der des N-Methylisatins entspricht, daß ihm also tatsächlich die Laktam- oder Pseudoformel zukommt. Allerdings darf hier nicht unerwähnt bleiben, daß das bisher vorliegende experimentelle Material nicht ausreicht, um mit Sicherheit zu beurteilen, inwieweit die Anwendung derartiger optischer Methoden bei Konstitutionsbestimmungen zulässig ist.

Von den wichtigsten aromatischen Kohlenwasserstoffen absorbieren Benzol, Naphthalin und Anthrazen noch im Ultraviolett. Sie erscheinen uns daher farblos bzw. im festen Zustande weiß. Jedoch lassen die Absorptionskurven erkennen, daß in der Reihenfolge Benzol, Naphthalin und Anthrazen die Absorptionsstreifen sich immer mehr dem sichtbaren Spektrum nähern. Bei Anthrazen ist eine außerordentlich starke Fluoreszenz bemerkbar, die dem Benzol und Naphthalin nicht zukommt. Auch die Fluoreszenzerscheinungen haben in neuerer Zeit eine eingehendere Bearbeitung gefunden. Den fluoreszierenden Substanzen ist die Eigenschaft gemeinsam, typisch selektiv zu absorbieren, und es zeigte sich, daß ein fluoreszierender Körper nur durch diejenigen Strahlen zur Fluoreszenz gebracht wird, die er selbst absorbiert und daß also mit der Fluoreszenz eine Umwandlung der die Fluoreszenz erregenden Lichtstrahlen in ev. sichtbare Lichtstrahlen anderer Wellenlänge und Schwingungszahl verbunden ist. Man kann wohl annehmen, daß Fluoreszenz auch auf den beiden Seiten des sichtbaren Spektrums stattfindet, in gleicher Weise wie dies bezüglich der einfachen Absorption der Lichtstrahlen der Fall ist. Daß Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Konstitution bestehen, ist mehr oder minder selbstverständlich und auch durch neuere Untersuchungen bestätigt worden; jedoch dürfte es zurzeit nicht möglich sein, bestimmtere Gesetze über diesen Zusammenhang aufzustellen. Benzol fluoresziert im Ultraviolett, bei Naphthalin rückt die Fluoreszenz, analog wie das Absorptionsspektrum, zwar nach dem roten Ende zu, ist jedoch noch nicht sichtbar, wohl aber bei einer großen Zahl von Naphthalinderivaten, von denen angeblich die α-Verbindungen stärker fluoreszieren sollen als die β-Derivate.

Es ist nach dem eben Gesagten leicht verständlich, daß die Einführung von Substituenten in aromatische Kerne einen mehr oder

minder weitgehenden Einfluß auf die Beschaffenheit der Absorptionsspektren ausübt und daß auch hier gewisse Gesetzmäßigkeiten obwalten, indem z. B. die Einführung von gesättigten Alkylgruppen einen geringeren Einfluß ausübt als die Einführung einer um 2 Wasserstoffatome ärmeren Alkylengruppe mit Doppelbindung. Auffallenderweise tritt aber wieder eine Abschwächung der Substitutionswirkung ein, falls man an die Stelle einer doppelten Bindung eine dreifache auftreten läßt. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß der Phenylrest, —, eine schwächere Wirkung ausübt als der Furylrest:



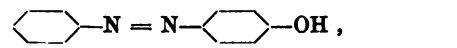
und der Benzylidenrest, C_6H_5—CH = , eine schwächere Wirkung als der Zinnamylidenrest, $C_6H_5 \cdot CH = CH—CH =$.

Von ganz besonderer Bedeutung für die Farbenchemie sind nun die sog. chromophoren Gruppen. Das sind Gruppen, die insbesondere in Verbindung mit aromatischen Resten zu den sog. Chromogenen führen, welche, eben infolge des Vorhandenseins der chromophoren Gruppen, durch eine mehr oder minder starke Farbe ausgezeichnet sind.

Als Beispiel einer chromophoren Gruppe sei die zweiwertige Azogruppe, —N = N—, gewählt. Wird die Azogruppe mit zwei aromatischen Resten, z. B. mit zwei Phenylresten verknüpft, so entsteht das Chromogen Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$, welches deutlich orange gefärbt ist, im Gegensatz zu dem für unser Auge farblosen Benzol. Wir sehen also, daß durch die Einführung der chromophoren Azogruppe eine sehr erhebliche Änderung bezüglich des Absorptionsvermögens des Benzols bewirkt wird. Während das Benzol im Ultraviolett absorbiert, wird durch den Eintritt der Azogruppe die Absorption in das sichtbare Spektrum, und zwar über das Violett und Indigblau hinaus bis in das Zyanblau verschoben.

Vom färberischen Standpunkt betrachtet, bietet diese optisch bemerkenswerte Veränderung zunächst kein besonderes Interesse, da das farblose Benzol durch seine Überführung in das gefärbte oder, wie Hantzsch vorschlägt, „farbige" Azobenzol noch nicht zu einem technisch brauchbaren Farbstoff geworden ist. Diese mangelnde Brauchbarkeit beruht einerseits auf der verhältnismäßig geringen Intensität der Färbungen des Azobenzols, auf der anderen Seite auf seiner geringen Verwandtschaft zur Textilfaser. Führt man in das Azobenzol eine Sulfogruppe ein, so erhält man die Azobenzolsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, die sich von dem Azobenzol durch ihre Löslichkeit in Wasser unterscheidet, weiterhin aber auch durch ihre Fähigkeit, mit Wolle eine mehr oder minder stabile Verbindung zu bilden, also Wolle unter gewissen Bedingungen anzufärben. Jedoch sind diese Färbungen infolge der geringen Farbkraft, die die Azobenzolsulfonsäure mit dem Azobenzol teilt, sehr schwach und daher technisch wertlos.

Ganz anders nun verhält es sich, wenn man statt der Sulfogruppe eine Amino- oder Hydroxylgruppe, NH_2 oder OH, in das Molekül des Azobenzols einführt. Man erhält dadurch das Amino- bzw. Oxyazobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ bzw. $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, von denen insbesondere die entsprechenden p-Verbindungen, z. B.:



leicht zugänglich und durch eine, dem Azobenzol gegenüber, sehr bedeutende Farbkraft ausgezeichnet sind. Aber nicht allein nach dieser Richtung, sondern auch in bezug auf das färberische Verhalten hat die Einführung der Amino- oder Hydroxylgruppen einen sehr wesentlichen Einfluß. Beide, das Amino- und das Oxyazobenzol, insbesondere aber ihre wasserlöslichen Derivate, werden von Wolle leicht aufgenommen und ergeben Färbungen, die eine durchaus normale Beschaffenheit aufweisen. Wenn auch die färberischen Eigenschaften des Amino- und Oxyazobenzols und zumal ihrer zahllosen Derivate praktisch von hervorragender Wichtigkeit sind, so verdienen vom rein chemischen Standpunkt die eigenartigen Veränderungen bezüglich der Farbintensität, die durch die Einführung der Amino- oder Hydroxylgruppe bewirkt werden, ganz besonderes Interesse. Denn man erkannte, daß erst durch das Zusammenwirken von chromophoren und auxochromen Gruppen Verbindungen entstehen, die auf Grund ihres färberischen Verhaltens und ihrer Farbintensität den Namen Farbstoffe verdienen. Man hat gerade wegen der sehr erheblichen Steigerung der Farbkraft, welche durch den Eintritt von Amino- und Hydroxylgruppen bewirkt wird, diese Gruppen als auxochrome (d. h. farbvermehrende) Gruppen bezeichnet. Obwohl, wie das Beispiel des Aminoazobenzols erkennen läßt, die Rolle der chromophoren und auxochromen Gruppen klar zutage tritt, so ist leider vielfach in neueren Veröffentlichungen auf die bisherige Nomenklatur nicht genügend Rücksicht genommen und dadurch eine gewisse Verwirrung angerichtet worden, die man im Interesse eines einheitlichen Sprachgebrauchs sehr bedauern muß und die wohl darauf zurückzuführen ist, daß man die qualitativen und quantitativen Veränderungen des Farbentones, die durch Substitution herbeigeführt werden können, nicht genügend scharf auseinander gehalten hat. Wenn man einen Substituenten, der die Absorption vom Ultraviolett nach dem sichtbaren Spektrum hin verlegt, als bathochrom und einen Substituenten, der das Gegenteil bewirkt, als hypsochrom bezeichnen will, so wird sich gegen derartige Bezeichnungen, die mit Anlehnung an die Akustik gewählt worden sind, nichts einwenden lassen, obwohl sich ohne Zweifel noch passendere Benennungen hätten finden lassen. Aber schon gegen die Übersetzung der Begriffe „bathochrom" und „hypsochrom" durch „farbvertiefend" und „farbaufhellend" muß entschieden Einspruch erhoben werden, da die Begriffe Vertiefung und „Aufhellung" in diesem Zusammenhang nach allgemeinem Sprach-

gebrauch eine wesentlich andere Bedeutung haben, indem sie mehr die quantitative Seite als die qualitative betreffen. Es ist daher unrichtig, von einer „Farbaufhellung" zu sprechen, wenn durch die Substitution der Farbenton einer Verbindung von Orange nach Gelb oder von Gelb nach Grüngelb verschoben wird oder von einer „Farbvertiefung" beim Übergang von Blau nach Grün oder von Violett nach Blau. Ebenso ist es ein Mißbrauch des Wortes „auxochrom", wenn man damit solche Substituenten belegt, welche in irgendeiner Verbindung eine Verschiebung der Absorptionskurve nach dem ultraroten oder ultravioletten Teile des Spektrums bewirken. Auch für den Fall, daß man die Bezeichnung „auxochrom" solchen Substituenten vorbehält, welche nur einseitig eine Verschiebung nach dem Ultrarot bewirken, ist diese Bezeichnung durchaus unzulässig. Es ist nicht allein theoretisch sehr wohl denkbar, sondern eine durch vielfache Erfahrungen bewiesene Tatsache, daß mit der durch Substitution bewirkten Verschiebung des Farbentones von Orange nach Gelb, also mit einer sog. „Farbaufhellung" eine erhebliche Intensitätszunahme verknüpft ist. Also auf der einen Seite sog. „Farbaufhellung", auf der anderen Seite erhebliche Zunahme der Farbkraft. Es wäre aber unrichtig, einem solchen Substituenten die Bezeichnung auxochrom zu versagen, weil mit der Intensitätszunahme zufällig eine Verschiebung des Farbentones etwa von Orange nach Gelb verbunden ist. Würde man, unbekümmert um die quantitativen Verhältnisse, mit auxochrom jeden Substituenten bezeichnen, der innerhalb des Spektrums eine Verschiebung nach der einen oder der anderen Richtung bewirkt, so würde man erst recht nicht dem ursprünglichen Inhalte des Wortes auxochrom gerecht werden. Es sei deshalb zusammenfassend folgende Definition der Begriffe Chromophor, Chromogen und Auxochrom vorgeschlagen[1]):

Unter Chromogenen versteht man solche mehr oder minder gefärbte oder selbst auch farblose organische, in der Regel aromatische Verbindungen, die mindestens ein Chromophor enthalten und die erst durch die Einführung mindestens einer auxochromen Gruppe (Amino- oder Hydroxylgruppe) zu eigentlichen Farbstoffen werden, d. h. die Fähigkeit erlangen, die Faser anzufärben, womit gleichzeitig in der Regel auch eine erhebliche Vermehrung der Farbstärke verbunden ist.

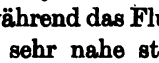
Eine ähnliche Wirkung wie die primäre Aminogruppe haben auch die sekundären und tertiären Alkylido-, Aralkylido- und Arylidogruppen, während die auxochrome Wirkung einer Aminogruppe ganz erheblich geschwächt wird durch die Einführung eines Azylrestes, z. B. der Azetyl- und Benzoylgruppe, oder durch den Übergang einer dreiwertigen Aminogruppe in eine fünfwertige Alkylammoniumgruppe. Nicht richtig ist, wenn behauptet wird, daß der auxochrome Charakter der Aminogruppe durch Salzbildung ganz allgemein eine erhebliche Abschwächung

[1]) Ich befinde mich hierbei, worauf ich besonderen Nachdruck legen möchte, in voller Übereinstimmung mit O. N. Witt, dem wir die Grundlagen der hier behandelten Theorie verdanken. (Der Verf.)

erfahre. Jedenfalls trifft dies für das Gebiet der eigentlichen Farbstoffe, für die doch die Bezeichnung „auxochrome Gruppen" hauptsächlich in Betracht kommt, nicht zu, wenigstens nicht als Regel. Inwieweit durch Salzbildung lediglich Verschiebungen des Farbentones stattfinden, ist für den Charakter der Amino- und Hydroxylgruppen als Auxochrome gleichgültig, wenn auch Änderungen des Farbentones infolge Salzbildung vom färbereitechnischen Standpunkte eine sehr bedeutende Rolle spielen können. Wenn das Absorptionsspektrum des Anilins infolge Salzbildung (z. B. bei Anilinchlorhydrat) eine erhebliche Verschiebung nach dem Ultraviolett erfährt, so ist es doch unzulässig, ganz allgemein von einer Abschwächung des auxochromen Charakters der Aminogruppen in Farbstoffen infolge Salzbildung reden zu wollen. Die Bezeichnung „auxochrome Gruppen" sollte man, wie ja doch auch der Name besagt, zweckmäßigerweise überhaupt nur auf Bestandteile von wirklichen Farbstoffen anwenden, nicht aber auf Verbindungen, die überhaupt nicht gefärbt sind, und bei denen daher von einer Änderung der Farbstärke nicht die Rede sein kann. Daß Amino- und Hydroxylgruppen auch für Nichtfarbstoffe von großer Bedeutung sind, insofern als sie den Charakter der aromatischen Verbindungen, insbesondere in rein chemischer Beziehung, erheblich verändern, braucht wohl hier nicht besonders betont zu werden. In der Regel wird durch die Einführung von Amino- und Hydroxylgruppen die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen in einem Maße gesteigert, daß erst durch diese Substitution eine große Zahl von Reaktionen, insbesondere Farbstoffreaktionen, ermöglicht wird, welche aromatische Verbindungen ohne Amino- und Hydroxylgruppen überhaupt nicht einzugehen vermögen. Erinnert sei auch an die Reaktionsfähigkeit der Amine und Phenole bei der Chlorierung, Sulfonierung, Nitrierung usw.

Was nun insbesondere die chromophoren Gruppen anlangt, so kennt deren die heutige Farbenchemie eine große Zahl. Ein gewisser Unterschied besteht zwischen ihnen insofern, als einige Chromophore in Verbindung mit aromatischen Resten mehr, andere weniger gefärbte Chromogene erzeugen. Trotzdem erscheint eine Unterscheidung, etwa in selbständige und unselbständige, oder in starke und schwache Chromophore, belanglos und unzweckmäßig, weil unter Umständen schwachfarbige Chromogene durch die Einführung auxochromer Gruppen zu außerordentlich kräftigen Farbstoffen werden können, während umgekehrt die Intensitätszunahme farbkräftiger Chromogene durch Einführung auxochromer Gruppen einen minder hohen Betrag erreichen kann. In dieser Beziehung spielt übrigens auch die Stellung (z. B. o-, m- oder p-) der auxochromen Gruppen eine nicht unwichtige Rolle.

Eine der interessantesten und wichtigsten chromophoren Gruppen ist die CO- oder Karbonylgruppe, welche eine starke Verschiebung des Absorptionsspektrums nach dem Ultrarot bewirkt. Ob karbonylhaltige Verbindungen farbig oder farblos sind, hängt in weitgehendem Maße von den mit der zweiwertigen Karbonylgruppe verbundenen organischen

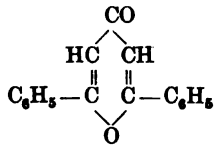
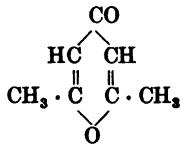
Resten ab. So ist z. B. die einfachste organische Karbonylverbindung, das Azeton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, farblos. Das gleiche gilt für das Benzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, während das Fluorenon,  , welches dem Benzophenon sehr nahe steht, bereits deutlich gelb gefärbt ist. Sind im Molekül 2 CO-Gruppen enthalten, so kommt es auf die Stellung der beiden Gruppen zueinander an. Das Diazetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, ist gelb gefärbt, während das Azetylazeton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, und selbst das Diazetyldimethylmethan, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, farblos sind. Der Einfluß der zwei benachbarten Karbonylgruppen auf die Färbung ist auch im Glyoxyl, $H \cdot CO \cdot CO \cdot H$, bemerkbar, welches in monomolekularem Zustande grün gefärbt ist. Das Triketopentan, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, welches drei benachbarte Karbonylgruppen enthält, ist orangerot. Tritt die CO-Gruppe in Verbindung mit Doppelbindungen, wie z. B. in den Ketenen $(CH_3)_2C = C = O$ und $(C_2H_5)_2C = C = O$, so erhält man gleichfalls gelb gefärbte Verbindungen. Das gleiche gilt für das Phoron (1),

(1)

und Dibenzalazeton:

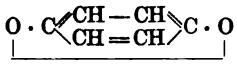
$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5,$$

während auffälligerweise die heterozyklischen Verbindungen Diphenyl- und Dimethylpyron (2) farblos sind.

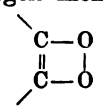
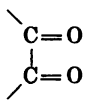
(2)  und 

Von den karbonylhaltigen Körpern sind wohl die interessantesten, und für die Farbenchemie wichtigsten die Chinone, die man als p-, o- und amphi-Chinone unterscheiden kann. Das einfachste und am leichtesten zugängliche Chinon ist das Benzochinon, welches gelb gefärbt ist und dessen Formel folgendermaßen geschrieben wird:

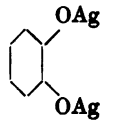
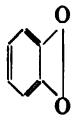
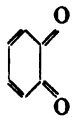
im Gegensatz zu der früher vielf achgebrauchten „Superoxydformel" der Chinone:



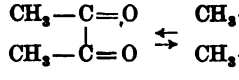
welche neuerdings wieder in den Vordergrund getreten ist. Nach Beobachtungen von Hantzsch bewirkt die benzoide Lagerung (3) Farbe, die ketoide (4) hingegen nicht, ein Umstand, der für die Superoxyd-

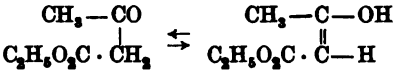
(3)  (4) 

formel der Chinone zu sprechen scheint. Umgekehrt glaubt Willstätter, durch Oxydation des Silbersalzes des Brenzkatechins (1) ein benzoid konstituiertes farbloses (2) und ein ketoid konstituiertes rotes o-Chinon (3) erhalten zu haben.

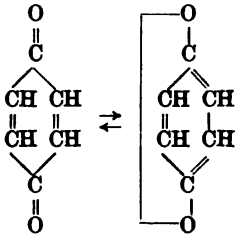
(1)  (2)  (3) 

Die englischen Forscher Stewart, Baly und Desh nehmen an, daß der rhythmische Wechsel der Bindungen bei tautomeren Formeln die Ursache der Lichtabsorption sei und bezeichnen diese Erscheinungen als Isorrhopesis. Eine solche Isorrhopesis findet ihrer Meinung nach statt z. B. beim Diazetyl (4), beim Azetessigester (5), den Alkyl-

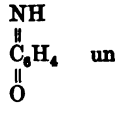
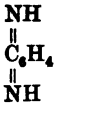
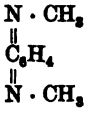
(4) 

(5) 

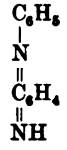
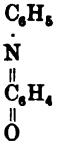
azetessigestern und auch bei den Chinonen (6). Den Chinonen stehen

(6) 

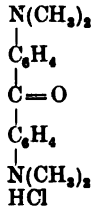
nahe die Chinonmono- und Diimine (7), von denen die einfachsten Vertreter farblos sind, während z. B. das Dimethylchinondiimin (8) in Lösung bereits hellgelb und nur in festem Zustande farblos ist. Das

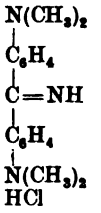
(7)  und  (8) 

Monophenylchinondiimin (9) ist auch in festem Zustande hellgelb; das Monophenylchinonmonoimin (10) ist rot. Es wäre übrigens wohl unrichtig, aus diesen Ergebnissen ohne weiteres schließen zu wollen, daß

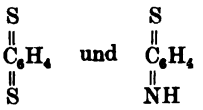
(9)  (10) 

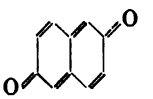
die C=O-Gruppe ein stärkeres Chromophor wäre als die C=NH-Gruppe, wie u. a. ja wohl schon ohne weiteres aus dem Vergleich des Tetramethyldiaminobenzophenonchlorhydrats (1) mit dem Auramin (als Imin geschrieben) (2) zu ersehen ist. Obwohl die einfachsten Thiochinone

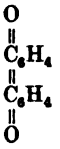
(1) 

(2) 

und Thiochinonmonoimine (3) bisher nicht dargestellt worden sind, darf man wohl annehmen, daß die Derivate derselben existenzfähig sind. (Siehe Näheres in dem Abschnitt über Thiazinbildung.)

(3) 

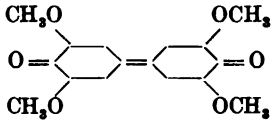
(4) 

(5) 

Eigenartige, dem amphi-Chinon (4) nahestehende Chinone sind das rubinrote oder goldgelbe Diphenochinon (5). das hellrote Stilbenchinon:

$$O=C_6H_4=CH-CH=C_6H_4=O$$

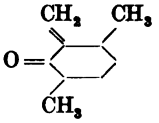
und das Tetramethoxyderivat des ersteren, das schon lange bekannte Cedriret:



Das Stilbenchinon kann aufgefaßt werden als ein verdoppeltes Methylenchinon:

$$O=C_6H_4=CH_2.$$

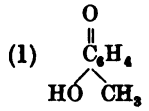
Die Methylenchinone stehen den Chinonen bezüglich der Farbigkeit nahe. So ist z. B. das sich vom asymmetrischen Trimethylbenzol (Pseudokumol) ableitende o-Methylenchinon (6) gelb und das Diphenyl-

(6) 

p-methylenchinon (7) goldgelb, während die den Methylenchinonen

(7)

nahestehenden Chinole, z. B. das Methylchinol (1), farblos sind. Die Methylenchinone sind in einer großen Zahl von wichtigen Farbstoffen vertreten und werden später noch eingehender behandelt werden. Die Chinone sind durch Reduktion leicht in Hydrochinone überführbar, und ihnen analog verhalten sich die Methylen-

(1) 

chinone sowie Chinonmono- und Diimine, aus welchen duch Reduktion Aminophenole bzw. Diamine entstehen. Auch in anderer Richtung sind die Chinone außerordentlich reaktionsfähig, und man hat die bei diesen Reaktionen auftretenden Gesetzmäßigkeiten auf Grund neuerer Theorien zu erklären versucht. Von Interesse sind insbesondere die Theorien von Johannes Thiele und von A. Werner, welche hier kurz angedeutet sein mögen.

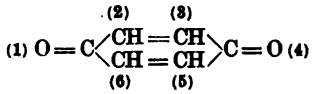
Thiele nimmt an, daß in der ungesättigten Verbindung Äthylen, $CH_2 = CH_2$, die vier Valenzen der beiden Kohlenstoffatome nicht vollkommen abgesättigt sind, sondern daß ein Teil der Valenzen frei bleibt, und er deutet diesen Zustand an durch punktierte Linien: $CH_2 = CH_2$, im Gegensatz zu den ausgezogenen Strichen bei abgesättigten Valenzen. Treten derartige Äthylengruppen in unmittelbare Bindung, wie z. B. in der Gruppierung —CH=CH—CH=CH—, so bleiben entsprechend der Formel —CH=CH—CH=CH— vier Teil- oder Partialvalenzen übrig, von denen sich nach Thieles Annahme die beiden mittleren gegenseitig absättigen, was in diesem Falle nicht durch einen geraden Strich, sondern durch einen Bogen —CH=CH—CH=CH— angedeutet wird. Übrig bleiben demnach nur die beiden endständigen Partialvalenzen, und diese Annahme dient in interessanter Weise als Erklärung für die Tatsache, daß bei Anlagerungen von Molekülen an derartige Verbindungen mit zwei benachbarten Äthylengruppen oder, wie Thiele es nennt, mit „konjugierten Doppelbindungen", die beiden Spaltstücke des zu addierenden Moleküls nicht an zwei benachbarte Kohlenstoffe, welche durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft sind, sich anlagern, sondern, unter Verschiebung der Doppelbindung nach der Mitte, an die beiden äußersten der vier Kohlenstoffe, welche nach der üblichen Bezeichnung in γ-Stellung zueinander sich befinden. Die Addition eines Moleküls Chlor oder Salzsäure an die Kohlenstoffkette $CH_2 = CH - CH = CH_2$ würde daher nicht eine Verbindung von der Formel:

$$CH_2 = CH—CHCl \cdot CH_2Cl \quad \text{bzw.} \quad CH = CH \cdot CHCl \cdot CH_3,$$

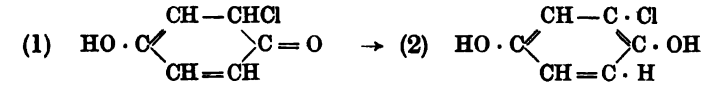
sondern von der Formel:

$$Cl \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot Cl \quad \text{bzw.} \quad Cl \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_3$$

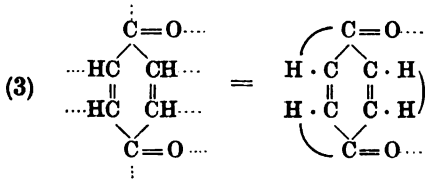
zur Folge haben. Schreibt man das einfachste Chinon nach der Formel:



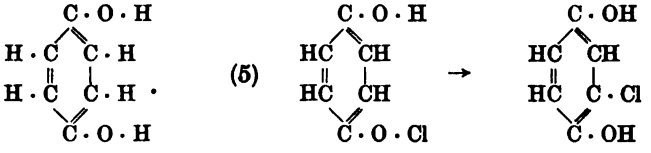
so bemerkt man vier Doppelbindungen, von denen je zwei benachbarte im Verhältnis von konjugierten Doppelbindungen zueinander stehen. Man hat bei der Übertragung der Thieleschen Anschauungen auf die Verhältnisse bei der Addition von Molekülen an Chinone angenommen, daß entsprechend den Vorgängen bei der Addition an gewöhnliche konjugierte Doppelbindungen auch hier sich die Addition in analoger Weise, z. B. an den Stellungen 1 und 3, vollziehen müsse, daß also z. B. durch Addition von Salzsäure an Chinon eine Verbindung von der Konstitution (1) entstehen müsse, die durch Wanderung des Wasserstoffs von der 3- in die 4-Stellung in das isomere 3-Chlorhydrochinon (2)



übergehe. Es scheint fraglich, ob diese Auslegung für den angedeuteten Vorgang die richtige ist. Es erscheint vielmehr, wenn man auf dem Boden der Thieleschen Anschauungen bleiben will, nicht ausgeschlossen, daß von den verschiedenen Partialvalenzen die beiden den p-ständigen Sauerstoffatomen angehörigen übrigbleiben (3) und daß die Addition,



z. B. von Wasserstoff oder von Salzsäure, sich in der Weise vollzieht, daß unmittelbar in dem einen Falle Hydrochinon (4), im anderen Falle ein O-Chlorhydrochinon (5) entsteht, das durch Umlagerung in bekannter

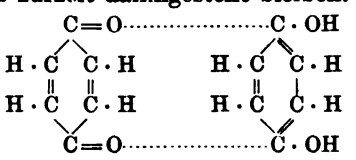


Weise in das kernchlorierte Hydrochinon übergeht. Eine derartige Betrachtungsweise erscheint insbesondere bei den Farbstoffsynthesen auf dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe, der Xanthenfarbstoffe, der Indamine und Indophenole, der Azine, Oxazine und Thiazine und in noch vielen anderen Fällen nützlich und zweckmäßig, wie in den betreffenden Kapiteln ausführlicher noch dargelegt werden soll. Der Umstand, daß in einer großen Zahl von Fällen Zwischenprodukte

isoliert worden sind, in denen Elemente oder Gruppen von Elementen mit dem Stickstoff oder Sauerstoff verbunden sind, die nach vollkommenem Ablauf der Reaktion sich im Kern befinden, verleiht der hier ausgesprochenen Hypothese ausreichende Berechtigung.

Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Erklärung der Natur der Chinhydrone, jener eigenartigen Verbindungen von Chinonen und Hydrochinonen, welchen die in neuerer Zeit mehrfach dargestellten und untersuchten Verbindungen aus Chinonen bzw. Chinoniminen und Phenolen bzw. Diaminen nahestehen. Es erscheint zurzeit noch fraglich, ob der Ausdruck „Verbindungen" im gewöhnlichen Sinne an dieser Stelle überhaupt zulässig ist, und ob nicht vielmehr hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie uns in den Assoziationen von Lösungsmitteln und analogen komplexen Verbindungen bekannt sind. Es sei in diesem Zusammenhang hingewiesen auf die interessanten Wernerschen Anschauungen auf dem Gebiete der Valenz. Werner nimmt an, daß die Affinität der Atome sich nicht in der Richtung einzelner bestimmter Valenzen äußert, sondern daß sie nach allen Richtungen des Raumes wirkt. Bei der Entstehung chemischer Verbindungen aus einem mehrwertigen Zentralatom, z. B. einem Kohlenstoffatom, suchen die mit ihm in Affinitätsaustausch tretenden Atome eine solche Gruppierung anzunehmen, daß dieser Austausch einen möglichst hohen Betrag annimmt. Jedoch wird hierbei in der Regel nicht die gesamte Affinität der miteinander in Verbindung tretenden Atome verbraucht, sondern es bleiben Affinitätsreste übrig, welche es den neu entstandenen Verbindungen gestatten, weiterhin lockere Additionsverbindungen einzugehen. Die Restaffinitäten bezeichnet Werner als Nebenvalenzen im Gegensatz zu den gewöhnlichen normalen Valenzen, den sog. Hauptvalenzen. Beide Valenzarten unterscheiden sich durch ihren verschiedenen Energieinhalt. wobei Übergänge zwischen den beiden Arten möglich sind. Aus räumlichen Gründen können nach Werners Ansicht nur eine beschränkte Zahl von Atomen in unmittelbare Verbindung oder Berührung mit dem Zentralatom treten, d. h. in die erste Sphäre des Zentralatoms gelangen, und Werner nennt die Zahl von Atomen, welche in die erste Sphäre eintreten können, die Koordinationszahl. Derartige lockere Verbindungen im Sinne der Wernerschen Theorie sind z. B. diejenigen, welche aus Chlor-Silber und Ammoniak oder aus Kupferazetat und Ammoniak entstehen. Von diesen komplexen Verbindungen wird weiter unten noch die Rede sein. Ob im Sinne der Wernerschen Theorie z. B. das Chinhydron, bestehend aus 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon, etwa gemäß der Formulierung (1) zu schreiben ist, muß zurzeit dahingestellt bleiben. Bemerkenswert ist,

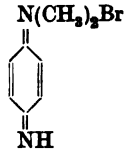
(1)

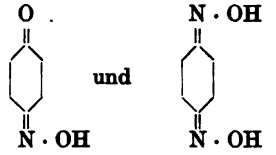


daß das Chinhydron und ähnliche Verbindungen durch Lösungsmittel leicht zerlegt werden. Von Interesse ist eine dem Chinhydron nahestehende und seit langer Zeit unter dem Namen „Wursters Rot" bekannte Verbindung, welche früher irrtümlicherweise als ein Chinondiiminabkömmling (1) angesehen wurde, bis Willstätter fand, daß sie sich aus 1 Mol. eines Diimins und 1 Mol. eines Diamins gemäß der Formel:

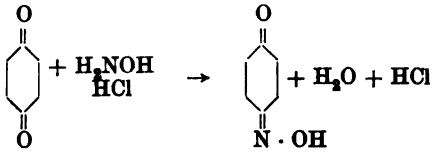
$$Br(CH_3)_2N = C_6H_4 = NH + (CH_3)_2N—C_6H_4—NH_2 \cdot HBr$$

zusammensetzt. Diese Verbindung wird zwar nicht schon durch Wasser, wohl aber durch Säuren zerlegt in ihre beiden Bestandteile, und Willstätter hat sie als „merichinoid" bezeichnet, im Gegensatz zu den „holochinoiden" Verbindungen vom Typus des Chinons oder Chinondiimins selbst. Die weitergehenden Folgerungen, welche Willstätter bezüglich der Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe aus der Erkenntnis der merichinoiden Verbindungen gezogen hat, dürften vorläufig als zu weitgehend abzulehnen sein. An die Chinonmono- und -diimine schließen sich an die Chinonmono- und -dioxime (2), welche

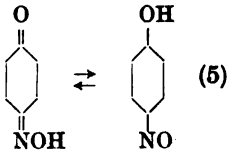
(1) 

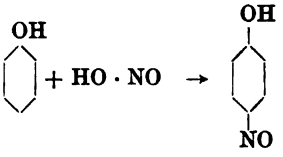
(2) 

aus den Chinonen durch Kondensation mit salzsaurem Hydroxylamin dargestellt werden können (3). Die Chinonmonoxime (4) sind isomer

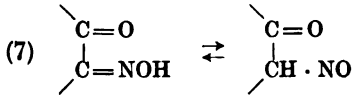
(3) 

mit den Nitrosophenolen (5) und sind dementsprechend auch aus Phenolen durch Nitrosierung, d. h. durch die Einwirkung von Salpetriger Säure (siehe S. 170 ff.) erhältlich (6). Über die Natur der Chinonoxime, der

(4)  (5)

(6) 

ihnen nahestehenden Ketoxime und Oximinoketone oder Nitrosoketone (7) sind in den letzten Jahren eine große Zahl von interessanten Unter-

(7) 

suchungen ausgeführt worden, welche auch auf die Natur der Nitrophenole und weiterhin der Nitro- und Nitrosofarbstoffe ein sehr erwünschtes Licht geworfen haben.

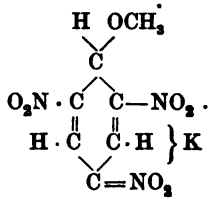
Es seien hier besonders die Untersuchungen Hantzschs über Nitro- und Nitrosoverbindungen etwas ausführlicher erwähnt. Hantzsch unterscheidet z. B. beim Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, eine Pseudoform, eine Aziform und eine ionisierte Form, welche entsprechend dem Gleichgewichtsschema:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2 \rightleftarrows C_6H_5 \cdot CH = NO_2H \rightleftarrows C_6H_5 \cdot CH = NO_2' + H'$$

miteinander zu verknüpfen sind. Das Natriumsalz des Phenylnitromethans ist nach Hantzschs Auffassung zu schreiben als $C_6H_5 \cdot CH = NO \cdot O \cdot Na$. Ähnlich wie das Phenylnitromethan verhält sich das Dinitroäthan der Formel $CH_3 \cdot CH \cdot (NO_2)_2$, welches durch Natronlauge übergeführt wird in das Natronsalz $CH_3 \cdot C \cdot (NO_2) = NO_2 \cdot Na$. Die Pseudosäure ist farblos, während die Aziform ebenso wie das Natriumsalz gelb gefärbt ist. Neuerdings bevorzugt Hantzsch für die Metallsalze der Dinitroverbindungen eine etwas abgeänderte Schreibweise, z. B.:

$$R \cdot C\begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \end{cases} Na \text{ oder } R-C\begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \end{cases} Na.$$

Er unterscheidet weiterhin die nach den letzteren Typen gebauten Chromosalze[1]) von den Leukosalzen vom Typus der Mononitroverbindungen. Vielfach besteht nach Hantzschs Annahme ein Gleichgewicht zwischen den Leuko- und den Chromosalzen dergestalt, daß die ersteren schwach durch die letzteren angefärbt sind. So gibt z. B. das p-Nitrophenylnitromethan $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ außer den vier verschieden (gelb, rot, violett und grün) gefärbten Chromosalzen anscheinend auch noch Salze der Leukoform. Der aus Trinitrobenzol und Kaliummethylat entstehenden Verbindung schreibt Hantzsch die Formel zu:



Insbesondere die durch Nitrosierung der Barbitursäure (1) entstehende Violursäure (2) hat Hantzsch z. B. zum Ausbau seiner Theorien

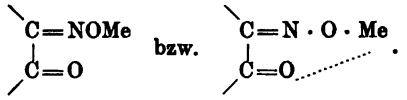
(1) $CO\begin{cases} NH-CO \\ NH-CO \end{cases} CH_2$ (2) $CO\begin{cases} NH-CO \\ NH-CO \end{cases} C=N \cdot OH$

reichlich Material geliefert. Die Violursäure ist ein zyklisches Ketoxim, das an sich, d. h. in freiem Zustande, nur schwach gefärbt ist. Sie besitzt aber die Fähigkeit, mit farblosen Metallionen verschiedenfarbige Salze

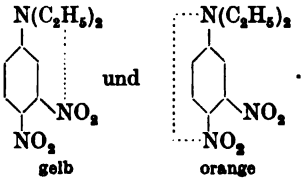
[1]) Diese sog. „Chromosalze" von Hantzsch haben mit den unbeständigen Chromosalzen des zweiwertigen Chroms nichts zu tun.

zu bilden, eine Erscheinung, die Hantzsch mit dem Ausdruck Polychromie bzw. Pantochromie bezeichnet. Die Violursäure ist ferner noch durch die bemerkenswerte Eigenschaft ausgezeichnet, variochrome Salze zu liefern, d. h. ein Metallsalz tritt in verschiedenfarbigen Modifikationen auf. Hierzu sind besonders die Silber- und Kalisalze befähigt. Den Übergang eines farbigen Salzes in ein solches mit anderer Farbe bezeichnet Hantzsch als Chromotropie. Im gleichen Lösungsmittel gelöst scheinen die variochromen Formen desselben Salzes identisch zu sein, und ferner scheinen die polychromen Salze alle monomolekular, also nicht polymer, sondern vielleicht isomer zu sein, wobei die verschiedenen Isomeren verschiedene Stabilität besitzen. Je stärker das Alkali ist (Li, Na, K, Rb, Cs, NR^4), um so mehr verschiebt sich die Farbe von Gelbrot über Violett nach Blau. Von Einfluß sind hierbei auch die Lösungsmittel, wie Phenol, Chloroform, Azeton, Pyridin. Während die gelben Salze bezüglich ihrer Absorptionskurven sich den freien Oximinoketonen anschließen, stehen die blauen Salze den aliphatischen Nitrosoverbindungen nahe, weshalb Hantzsch, vielleicht nicht ganz mit Recht, annimmt, daß letztere als Nitroso-Enole anzusehen sind. Es wären also zu unterscheiden die Salze der Nitroso-Enole von der Formel:

von den Salzen der Oximinoketone oder Diketonmonoxime:



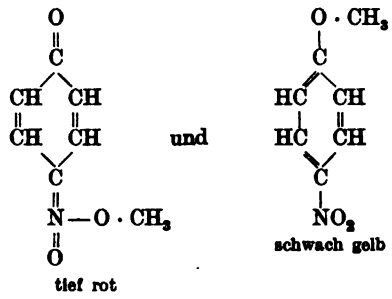
Es wäre dies ein Fall von sog. Valenzisomerie, für welche Hantzsch ein anderes Beispiel im 3, 4-Dinitrodiäthylanilin gefunden zu haben glaubt, welches in einer gelben und einer orangen Form auftritt:



gelb orange

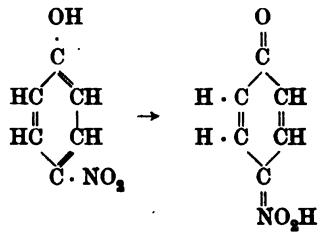
In diesem Falle besteht die Isomerie („Chromoisomerie") darin, daß Hantzsch eine Bindung durch Nebenvalenzen, das eine Mal zwischen der Diäthylaminogruppe und der Nitrogruppe in 3-, das andere Mal in 4-Stellung annimmt. Ähnliche Valenzisomerien sind auch bei den Salzen mehrfach nitrierter Phenole denkbar, z. B. beim Thalliumpikrat. Bemerkenswert ist die Annahme von Hantzsch und Gorke bezüglich der Konstitution der Nitrophenoläther. Der p-Nitrophenolmethyläther

tritt z. B. in zwei Formen auf (in einer tief roten und einer sehr schwach gelben), welchen nach Hantzsch und Gorke die Formeln:



tief rot — schwach gelb

zukommen. Das 1, 2-Nitrophenol ist im Gegensatz zum 1, 4-Nitrophenol und dem 1, 2, 4-Dinitrophenol, welche farblos sind, gelb. Auch hier nimmt Hantzsch ein Gleichgewicht zwischen zwei isomeren Formen an. In einem gewissen Gegensatz zu der oben angedeuteten Auffassung, wonach die Nebenvalenzen bei der Erklärung der Chromoisomerien eine Rolle spielen, steht also die andere Auffassung, wonach eine tatsächliche Umlagerung beim Übergang von der einen in die andere Form stattfindet, z. B. auch die Umlagerung des benzoiden o-Nitrophenols in eine chinoide Verbindung:

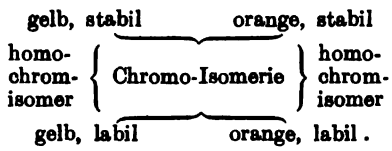


und analog der Übergang des benzoiden o-Nitroanilins in das chinoide Isomere. Von diesen Umlagerungen wird später unten noch, z. B. bei den Azofarbstoffen, die Rede sein.

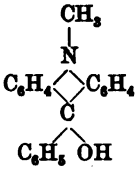
Im Gegensatz zu der sog. „Farbkonstanz" koordinativ gesättigter Verbindungen steht die Farbveränderlichkeit der koordinativ ungesättigten Verbindungen. Optisch unveränderlich sind z. B. die anorganischen Reste MnO_4 und Cr_2O_7. Die Veränderlichkeit der Farbe kann beruhen auf einer Salzbildung, auf dem Auftreten von Nebenvalenzen, auf einer Einwirkung des Lösungsmittels, auf einer Umlagerung oder auf der Bildung von Komplexsalzen (über letztere siehe S. 271f.).

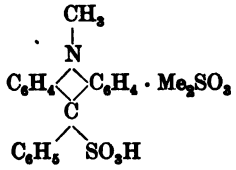
Nahe verwandt mit der Chromoisomerie ist die Homochromoisomerie von Hantzsch, welcher darunter die Erscheinung versteht, daß zwei Formen derselben Verbindung sich nicht durch die Farbe, sondern durch ihre Schmelzpunkte und Kristallformen, sowie ihre unterschied-

liche Stabilität unterscheiden. Zur Erläuterung gibt Hantzsch das folgende Schema:

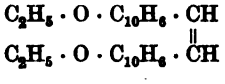


Danach gibt es zwei Paare homochromisomerer Verbindungen, von denen das eine gelb und das andere orange ist, und innerhalb dieser Paare ist wiederum die stabile von der labilen Modifikation zu unterscheiden. Ebenso gibt es zwei Paare chromoisomerer Verbindungen, von denen das eine stabil, das andere labil ist, und innerhalb dieser chromoisomeren Paare ist wiederum zu unterscheiden eine stabile gelbe von einer stabilen orangen, und andererseits eine labile gelbe von einer labilen orangen Modifikation. Diese vier, in der eben erwähnten eigentümlichen Weise durch Chromo- und Homochromoisomerie verknüpften Formen bestehen jedoch nur in fester Form. In Lösung sind sie alle optisch, jedoch nicht chemisch identisch. Es gibt hier zwei verschiedene Lösungen, die verschieden stabile Verbindungen ergeben, und zwar sind die verschiedenen Formen isomer, nicht polymer. Ob diese Erscheinungen durch Nebenvalenzen, ähnlich wie bei den Verbindungen aus Kohlenwasserstoffen und Polynitrokörpern, zu erklären sind, muß zurzeit dahingestellt bleiben. Daß übrigens in manchen Fällen die Farbigkeit durch Polymerie bedingt sein kann, geht aus Untersuchungen von Hantzsch und Decker hervor. So ist z. B. das gelbe Phenyl-N-Methylakridoniumchlorid monomolekular, das braune Jodid dagegen trimolekular. Letzteres geht in dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Wasser, in ein gelbes monomolekulares Salz über. Ähnlich verhält es sich mit dem schwefligsauren Salz jener Akridoniumbase, welches in einer vermutlich dimeren grünen und einer trimeren braunen Modifikation auftritt. Daneben soll es auch noch Doppelsalze mit Alkalisulfiten geben, die sich aber wahrscheinlich von der Pseudobase (1) ableiten, so daß dem schwefligsauren Doppelsalz vermutlich die Konstitution (2) zukommt.

(1) 

(2) 

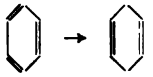
Daß Strukturisomerie und Stereoisomerie auf das optische Verhalten der betreffenden Verbindungen in hohem Maße einwirken, ist leicht verständlich. Als Beispiele verschiedenfarbiger stereoisomerer Verbindungen seien angeführt das Diäthoxynaphthyläthylen (3),

(3) 

welches in einer farblosen, labilen und höher schmelzenden, sowie in einer gelben, stabilen, tiefer schmelzenden Modifikation auftritt, ferner das Monobenzoylstilben (1), von dem neben dem farblosen höher schmelzenden ein gelbes tiefer schmelzendes Isomeres bekannt ist. Analoges gilt für das Dibenzoyläthylen (2), bei dem gleichfalls das

(1) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot H \end{matrix}$ (2) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \\ \| \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \end{matrix}$

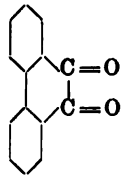
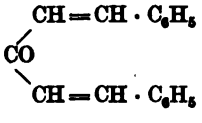
höher schmelzende Isomere farblos, das tiefer schmelzende intensiv gelb gefärbt ist. Auf dem Gebiet der Diazoverbindungen ist es Hantzsch gelungen, neben der labilen orangen Synform des benzoldiazosulfonsauren Kalis (3) eine stabile gelbe Modifikation aufzufinden, welcher die Antiform (4) zukommt.

(3) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \\ \| \\ KO_3S \cdot N \end{matrix}$ (4) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \\ \| \\ N \cdot SO_3K \end{matrix}$ (5) 

Eine der interessantesten Erscheinungen auf diesem Gebiete ist die von Baeyer als „Halochromie" bezeichnete. Man versteht darunter die Fähigkeit gewisser farbloser oder schwachfarbiger Substanzen durch eine Art Salzbildung und ohne daß eine Umlagerung einer benzoiden in eine chinoide Gruppierung (5) eintritt, farbige Verbindung zu liefern. Derartige Fälle waren schon seit längerer Zeit bekannt. So z. B. löst sich Benzaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber bis brauner Farbe; mit Zinnchlorid in benzolischer Lösung liefert das einfachste Benzochinon ein rotes Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4O_2 \cdot SnCl_4.$$

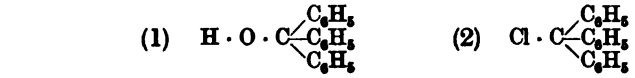
Das gelbe Phenanthrenchinon (6) bildet mit Schwefelsäure ein rotes Monosulfat und mit Salpetersäure ein ebenso gefärbtes Nitrat. Sehr eigenartig ist das Verhalten des Dibenzalazetons (7), welches an sich farblos ist, sich aber in konzentrierter Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe löst. Mit rauchender Salzsäure färbt es sich, ohne daß Lösung eintritt, dunkel zinnoberrot, und zwar entsteht hier-

(6)  (7) 

bei ein 2 Mol. Salzsäure enthaltendes Anlagerungsprodukt; das entsprechende Dijodhydrat erscheint sogar schwarz. Bei niedriger Temperatur bildet Dibenzalazeton Additionsprodukte mit 4—5 Mol. Salzsäure. Neben diesen farbigen Anlagerungsprodukten entstehen unter gewissen Umständen auch solche, die farblos sind, z. B. ein farbloses Monochlorhydrat und ein farbloses Dichlorhydrat neben einem

farbigen Monochlorhydrat. Dibenzalazeton bildet also zwei Reihen von Säureanlagerungsprodukten, farbige und farblose.

Einer der interessantesten Körper, nicht nur in theoretischer Beziehung, sondern auch wegen seiner nahen Beziehungen zu der großen Gruppe der wichtigen Triphenylmethan-Farbstoffe, ist das Triphenylkarbinol (1), welches an sich farblos ist, das sich aber in konzen-



trierter Schwefelsäure mit gelber bis tiefroter Farbe löst. Das dem Karbinol entsprechende Chlorid (2) gibt mit Aluminiumchlorid und Zinntetrachlorid farbige Doppelsalze, denen man die Konstitution:

$$(C_6H_5)_3CCl \cdot AlCl_3 \quad \text{und} \quad (C_6H_5)_3CCl \cdot SnCl_4$$

zuschreibt. In Schwefliger Säure ist das Chlorid mit gelber Farbe löslich und leitet die Elektrizität alsdann in ähnlicher Weise wie ein Ammoniumsalz, während das Chlorzinndoppelsalz in Schwefliger Säure etwa die gleiche Leitfähigkeit wie Jodkalium aufweist. Aus diesen Tatsachen schließt man auf das Vorhandensein farbiger Ionen:

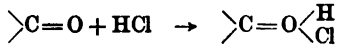
$$(C_6H_5)_3C^{\cdot} \quad \text{bzw.} \quad (C_6H_5)_3C(SO_2)_n^{\cdot},$$

wobei aber zu bemerken ist, daß die Ionen ein anderes Spektrum als die freien Triarylmethyle aufweisen. Angeblich liefert das Triphenylmethylbromid z. B. beim Lösen in Pyridin auch farblose Ionen. Von weiteren Derivaten des Triphenylkarbinols sind dargestellt worden ein dunkelrotes Sulfat, $[(C_6H_5)_3C]_2H_2SO_4$, das sich, vielleicht unter Bisulfatbildung, in konzentrierter H_2SO_4 mit gelber Farbe löst, ferner ein farbiges Perchlorat sowie Doppelsalze aus Eisenchlorid und Trichlortriphenylmethylbromid bzw. dem Tribromtriphenylchlormethan:

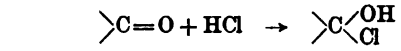
$$(C_6H_4Cl)_3CBr \cdot FeCl_3 \quad \text{und} \quad (C_6H_4Br)_3CCl \cdot FeCl_3.$$

Ferner wurde erhalten ein braunes Bisulfat aus dem Trichlortriphenylkarbinol, $(C_6H_4Cl)_3C \cdot SO_4H \cdot H_2SO_4$, und aus dem Trijodtriphenylkarbinol, $(C_6H_4J)_3C \cdot SO_4H \cdot H_2SO_4$. Während das Zinndoppelsalz des Triphenylchlormethans (siehe oben) gelb ist, besitzt das entsprechende Doppelsalz des Trichlortriphenylchlormethans eine rote Farbe.

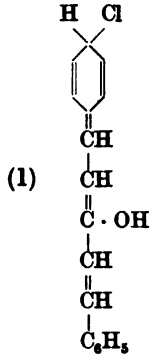
Die Erklärung der eben angeführten Tatsachen hat nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten hervorgerufen. So kommen z. B. für die Additionsprodukte aus Dibenzalazeton und Salzsäure oder Brom- und Jodwasserstoff vornehmlich zwei Auffassungen in Betracht: 1. Anlagerung der Elemente der Salzsäure an den Sauerstoff der Karbonylgruppe, wodurch dieser vierwertig wird, entsprechend dem Schema:



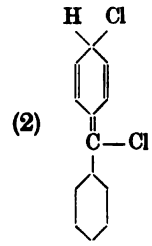
(Die Annahme, daß das Auftreten der Farbigkeit zurückzuführen sei auf eine Anlagerung der Salzsäure an die Karbonylgruppe unter Aufrichtung des Sauerstoffs gemäß dem Schema:



ist in letzter Zeit wohl aufgegeben worden.) 2. Eine andere Möglichkeit der Erklärung bietet die Annahme, daß das Auftreten der Farbigkeit mit einem Übergang der benzoiden Form eines Benzolkerns in eine chinoide verknüpft sei. Dementsprechend käme z. B. dem Anlagerungsprodukt aus Dibenzalazeton und 1 Mol. Salzsäure die chinoide Konfiguration (1) zu, wobei gleichzeitig auch in der offenen Kohlenstoffkette eine Verschiebung der Doppelbindungen vorausgesetzt wird. Nach Gomberg kann auch das Benzophenonchlorid chinoid gemäß der Formel (2) geschrieben werden. In analoger Weise sind Kehr-



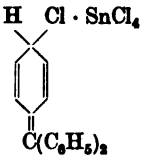
(1)



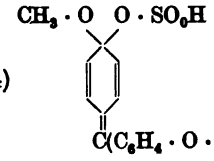
(2)

mann und Gomberg geneigt, dem Chlorzinndoppelsalz des Triphenylmethylchlorids eine chinoide Formel zuzuerteilen (3), und die gleiche Konfiguration wäre in Betracht zu ziehen für das Sulfat des sog. Trianisyl- oder Tri-p-methoxytriphenylkarbinols, welches schon mit verdünnten Säuren gut kristallisierende Salze liefert. Das Sulfat z. B. wäre nach Kehrmann und Gomberg folgendermaßen zu schreiben (4).

(3)



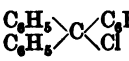
(4)



Im Gegensatz zur Kehrmannschen Auffassung hat Baeyer den Begriff der „Karboniumvalenz" eingeführt, wonach die benzoide Konstitution der drei Phenylreste unverändert bleibt, während die Bindung des „Methankohlenstoffs" mit dem Rest der Schwefelsäure durch eine „Karboniumvalenz" vermittelt wird, welche andeuten soll, daß es sich hier um eine Bindung anderer Art als sonst handelt, und zwar um eine solche, welche die elektrolytische Dissoziation der durch sie verbundenen

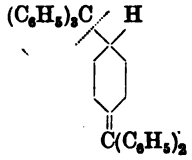
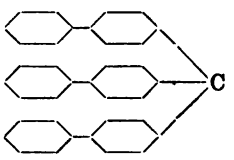
Reste ermöglicht. Übrigens erhöht sich nach Baeyer durch die Einführung der Methoxy-Gruppen die Basizität der Karboniumbasen sehr beträchtlich, und zwar nach dem Potenzgesetz.

Gomberg nimmt an, daß das Triphenylchlormethan und die ihm analogen Derivate des Triphenylmethans in zwei tautomeren Formen existieren: einer farblosen benzoiden (1) und einer farbigen chi-

(1) und  (2)

noiden (2). In der chinoiden Form nimmt das Kohlenstoffatom C× „basische" Eigenschaften an, und Gomberg bezeichnet derartige Verbindungen daher als „Chinokarboniumsalze". Diese Salze folgen den allgemeinen Gesetzen der molekularen Leitfähigkeit und bilden Doppelsalze mit Halogenmetallen und Perchloraten. Über Gombergs Schlußfolgerungen bezüglich der Konstitution der Karboxoniumchloride siehe S. 287f.

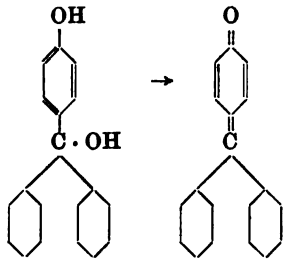
Zu einer sehr bemerkenswerten Erweiterung unserer Kenntnisse über das Auftreten von Farbigkeit hat die Entdeckung des sog. Triphenylmethyls, $(C_6H_5)_3C$, durch Gomberg Veranlassung gegeben, einer Verbindung, welche durch Reduktion des Triphenylchlormethans bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln leicht erhalten werden kann. Die Verbindung, welche eine Zeitlang auch bei der Frage, ob Kohlenstoff dreiwertig sein kann, eine wichtige Rolle gespielt hat, ist außerordentlich reaktionsfähig, indem sie z. B. durch Sauerstoff sehr leicht ein Superoxyd liefert und auch mit Estern und Äthern Additionsverbindungen eingeht. Das Triphenylmethyl ist in festem Zustande farblos, während seine Lösungen gelblich gefärbt sind. Man hat lange Zeit geschwankt, ob nicht seine Zusammensetzung durch die verdoppelte Form des Hexaphenyläthans, $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$, wiederzugeben sei, während man neuerdings geneigt ist, der farbigen Modifikation des Triphenylmethyls chinoide Konfiguration zuzuschreiben. Bei gelöstem Triphenylmethyl ist vielleicht ein Gleichgewicht vorhanden zwischen dem farblosen dimolekularen Hexaphenyläthan und der farbigen, chinoid konstituierten Verbindung (3), welche, in Schwefliger Säure

(3)  (4) 

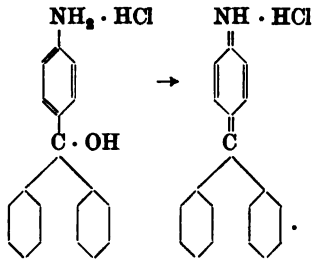
gelöst, in der durch die punktierte Linie angedeuteten Weise dissoziiert ist. Schlenck nimmt auf Grund seiner Versuche ein Gleichgewicht zwischen dem farblosen Hexaphenyläthan und dem stark farbigen Triphenylmethyl an. Da nach seinen Angaben das stark violettfarbige Tridiphenylmethyl $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$ (4) nur monomolekular gebaut ist,

so glaubt er die Frage nach der Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs in jener Verbindung bejahen zu müssen.

Von großer Wichtigkeit sind die Untersuchungen über die Eigenschaften des Triphenylkarbinols und seiner Derivate für die Auffassung der Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe. Nach Baeyer sind die Amino- und Hydroxylverbindungen der Triphenylkarbinole farblos. Erst durch Abspaltung von Wasser tritt gleichzeitig mit der chinoiden Konfiguration die Farbe auf. Eine solche Abspaltung von Wasser ist unter den Monosubstitutionsprodukten nur bei den p-Verbindungen beobachtet worden. So entsteht z. B. aus dem p-mono-Oxytriphenylkarbinol das chinoide Fuchson:

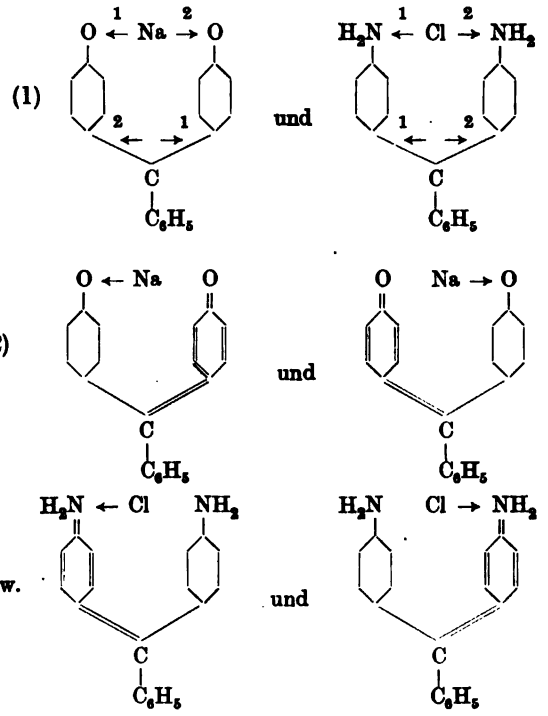


und in analoger Weise aus dem salzsauren Salz des p-Aminotriphenylkarbinols das chinoide Fuchsonimoniumchlorid:

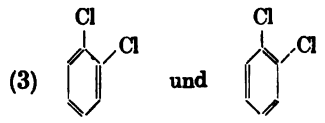


Von den Dioxytriphenylkarbinolen spalten nur diejenigen Wasser ab, welche mindestens eine Hydroxylgruppe in der p-Stellung enthalten. Auch bei den Diaminotriphenylkarbinolen scheint die p-Ständigkeit beider Aminogruppen für das Zustandekommen eines charakteristischen Spektrums erforderlich zu sein. Baeyer weist mit Recht darauf hin, daß in den aus einem p-Dioxy- bzw. p-Diaminotriphenylkarbinol hervorgehenden Farbstoffen eine Gleichwertigkeit der beiden Benzolkerne angenommen werden müsse, derart, daß beide bei dem Übergang des farblosen Karbinols in den Farbstoff eine chinoide Konfiguration anzunehmen imstande wären. Dieser Gleichwertigkeit der Benzolkerne versucht Baeyer dadurch Ausdruck zu verleihen, daß

er, entsprechend den Formeln (1) — mit den Grenzzuständen (2) — eine Oszillation der chinoiden Bindungen annimmt, ähnlich wie dies Kékulé bei Aufstellung seiner Benzoltheorie getan hat, um durch



diese Oszillation auszudrücken, daß sämtliche Kohlenstoffatome des Sechserrings zu ihren Nachbarkohlenstoffatomen in der gleichen Beziehung stehen, gemäß der Tatsache, daß o-Disubstitutionsprodukte des Benzols bisher nur in einer Form und nicht (vgl. S. 61f.) in zwei Modifikationen, entsprechend etwa den Formeln (3), erhältlich sind.



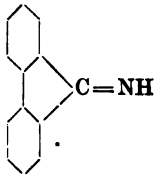
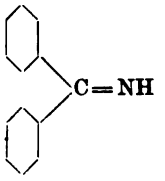
Den Chinonen und Chinoniminen, von denen die letzteren die Gruppierung $\rangle C = N -$ einmal (Monoimine) oder zweimal (Diimine) enthalten, stehen nahe die sog. Azomethine, welche z. B. durch Kondensation von Ammoniak oder Aminen mit Aldehyden und Ketonen entstehen:

$$R \cdot NH_2 + O = CH \cdot R' \rightarrow R \cdot N = CH \cdot R + H_2O.$$

Einzelne Azomethine sind gefärbt, andere farblos. Wie in vielen Fällen, so läßt sich auch hier die Beobachtung machen, daß der Ersatz eines aliphatischen durch einen aromatischen Rest eine Verstärkung der Farbintensität oder überhaupt erst Farbigkeit hervorruft, während die entsprechenden Verbindungen der aliphatischen Reihe farblos sind. So z. B. ist das Azomethin aus Azetaldehyd und Anilin, $C_6H_5 \cdot N = CH \cdot CH_3$, farblos, ebenso wie das isomere Azomethin aus Methylamin und Benzaldehyd, $CH_3 \cdot N = CH \cdot C_6H_5$, während das analoge Azomethin aus Anilin und Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot N = CH \cdot C_6H_5$, welches zwei aromatische Kerne enthält, schwach gelb ist. Das Azomethin aus Benzophenon und Anilin (1), welches also drei Phenylreste enthält, ist sogar ausgeprägt gelb, im Gegensatz zum farblosen Benzophenonimin (2), welches nur zwei aromatische Reste, aber in anderer Verteilung

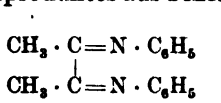
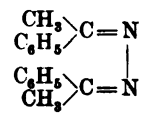
(1) $C_6H_5 \cdot N = C\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}$ (2) $HN = C\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}$

wie das isomere Benzylidenanilin (siehe oben) enthält. Ein weiteres Beispiel ist das Zinnamylidenanilin, $C_6H_5 \cdot N = CH—CH = CH \cdot C_6H_5$, und das Zinnamylidenäthylamin, $C_2H_5 \cdot N = CH—CH = CH \cdot C_6H_5$. Ersteres ist gelb, letzteres schwach gelb. Die Wirkung der Äthylengruppe im Zinnamylidenäthylamin macht sich, im Vergleich zum Benzylidenäthylamin, $C_2H_5 \cdot N = CH \cdot C_6H_5$, in charakteristischer Weise durch Verschiebung der Absorption in das sichtbare Spektrum bemerkbar. Eine Erscheinung, die, wie wir später sehen werden, auch auf anderen Gebieten auftritt, ist die, daß der Ersatz zweier Phenylreste durch einen Diphenylrest die Farbigkeit begünstigt, indem z. B. das Fluorenonimin (3) strohgelb ist, während, wie oben erwähnt, das um 2 Wasserstoffatome reichere Benzophenonimin (4) farblos ist. Daß zwei Azomethingruppen im

(3)  (4) 

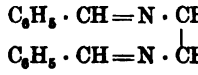
Molekül sich gleichfalls bezüglich der Farbigkeit unterstützen, ersieht man an dem Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Diazetyl + 2 Mol. Anilin (5), welches gelb ist, im Gegensatz zum farblosen ihm nahestehenden Äthylidenanilin, $CH_3 \cdot CH = N \cdot C_6H_5$, welches nur eine Azomethingruppe enthält.

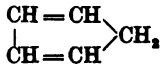
Ein bemerkenswerter Fall eines durch Strukturisomerie bedingten Unterschiedes in der Farbigkeit ist gegeben durch die gelbe Farbe des Kondensationsproduktes aus 1 Mol. Hydrazin und 2 Mol. Azetophenon (6),

(5)  (6) 

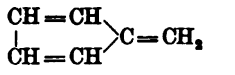
während das isomere Kondensationsprodukt aus Äthylendiamin und 2 Mol. Benzaldehyd (1), welches ebenso wie sein Isomeres zwei Azomethingruppen enthält, farblos ist.

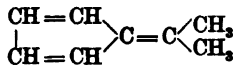
Von großem theoretischem Interesse sind ferner diejenigen farbigen Verbindungen, welche ihre Farbigkeit Äthylengruppen verdanken. Sie sind den Azomethinen nahe verwandt, indem sie sich nur dadurch von ihnen unterscheiden, daß ein Atom Stickstoff durch eine Methingruppe, CH, ersetzt ist. Sehr überraschend ist die von J. Thiele aufgefundene Tatsache, daß Kohlenstoffverbindungen, die frei sind von Sauerstoff und Stickstoff, farbige Verbindungen zu liefern vermögen, falls derartige Äthylengruppen in bestimmter Stellung im Molekül enthalten sind. Der einfachste derartige Kohlenwasserstoff ist das aus Zyklopentadien (2)

(1) 

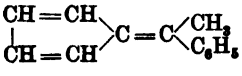
(2) 

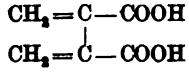
erhältliche Fulven (3), welches im Gegensatz zu seinem Isomeren, dem farblosen Benzol, orangegelb ist. Durch den Eintritt von Alkyl- und Arylresten wird der Farbenton weiter nach Orange und Rot verschoben. So ist z. B. das ölige Dimethylfulven (4) orange, das Methyl-

(3) 

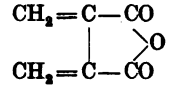
(4) 

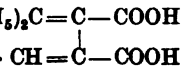
phenylfulven (5) rotorange, etwa wie eine Chromsäurelösung; das Diphenylfulven ist rot. Sehr interessante Beiträge auf diesem Gebiet hat Hans Stobbe mit seinen Mitarbeitern geliefert durch die Auffindung der Fulgensäuren und Fulgide. Diese interessanten Verbindungen werden erhalten durch Kondensation von 2 Mol. eines Aldehyds oder eines Ketons bzw. aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Keton einerseits und 1 Mol. Bernsteinsäure andererseits. Dem einfachsten Fulgen kommt die Konstitution (6), dem einfachsten Fulgid, dem Anhydrid

(5) 

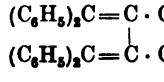
(6) 

der Fulgensäure, die Konstitution (7) zu. Auffällig ist die beträchtliche Zunahme der Farbstärke beim Übergang der Fulgensäuren in die Fulgide. Die Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylfulgensäuren sind farblos. Entsprechend der stärkeren Wirkung eines Arylrestes gegenüber einem Alkylrest ist die Triphenylfulgensäure (8) gelb, die Tetra-

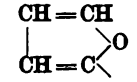
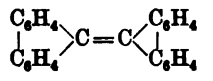
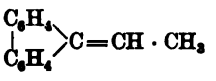
(7) 

(8) 

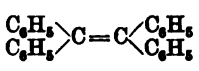
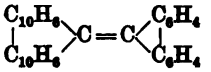
phenylfulgensäure (9) orange. Das Phenyldimethylfulgid ist bereits hellgelb. Noch stärker wie der Phenyl- wirkt auch hier (siehe S. 244)

(9) 

der Furylrest (1). Daß unter gewissen Bedingungen schon eine einzige, nicht unmittelbar selbst ringförmig gebundene Äthylengruppe zum Hervorbringen der Farbigkeit genügt, ersieht man an dem Beispiel des Kondensationsproduktes aus 1 Mol. Fluorenon mit 1 Mol. Fluoren, welches rot gefärbt ist (2). Selbst das Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Azetaldehyd und 1 Mol. Fluoren (3) ist gelb, während das

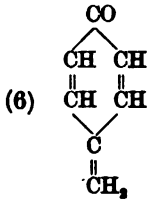
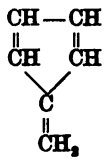
(1)  (2)  (3) 

dem erstgenannten Kondensationsprodukt nahestehende, um 4 Atome Wasserstoff reichere Tetraphenyläthylen (4) auffälligerweise (vgl. S. 265) farblos ist. Inwiefern der Ersatz von Benzolkernen durch Naphthalinkerne eine Verschiebung des Farbentones von Rot nach Blau zu bewirkt, ersieht man aus dem Äthylenderivat der Formel (5), welches

(4)  (5) 

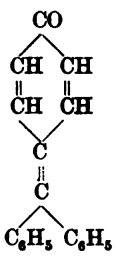
violettrot ist. Daß beim Übergang der eben genannten Äthylenverbindungen in die entsprechenden Äthanverbindungen durch Addition von Wasserstoff, wodurch die Doppelbindung verschwindet, eine sehr erhebliche Verminderung der Farbigkeit herbeigeführt wird, die, wenn nicht andere chromophore Gruppen zugegen sind, zur Farblosigkeit führt, ist nach allem, was wir über den Zusammenhang zwischen chromophorer Wirkung und Doppelbindung wissen, leicht verständlich.

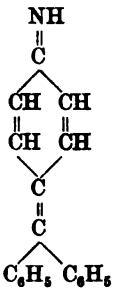
Auf S. 250f. wurde kurz der Methylenchinone Erwähnung getan, welche bezüglich ihrer Farbigkeit den Chinonen nahestehen und deren einfachster Vertreter, das p-Methylenchinon (6), aufgefaßt

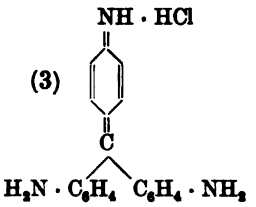
(6)  (7) 

werden kann als das Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Benzochinon und 1 Mol. Methan. Die Methylenchinone enthalten demnach außer der Karbonylgruppe eine außerhalb des Ringes befindliche Äthylengruppe, ein Umstand, der ihre Farbigkeit in ausreichendem Maße erklärt. So steht z. B. das einfachste Methylenchinon hinsichtlich seiner drei Äthylengruppen dem obenerwähnten Fulven (7) außerordentlich nahe und unterscheidet sich von letzterem nur durch den Gehalt einer weiteren Karbonylgruppe, die den Fünferring zum Sechserring erweitert und die, wie es scheint, in vielen Fällen eine Steigerung der Farbintensität zur Folge hat. Die Methylenchinone haben als Grundkörper der Di- und Triarylmethanfarbstoffe eine er-

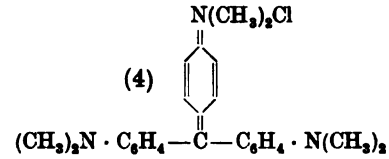
höhte Bedeutung. So ist z. B. das Fuchson als ein Diphenyl-p-methylenchinon (1) anzusehen und dementsprechend das Fuchsonimin als ein Diphenylmethylenchinonmonoimin (2). Demnach wäre z. B. das Parafuchsin zu bezeichnen als ein Diamino-Diphenyl-p-Methylenchinonimoniumchlorid (3) oder das Kristallviolett als ein

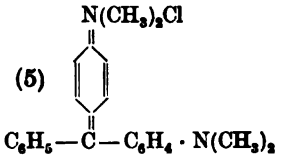
(1) 

(2) 

(3) 

Hexamethyldiaminodiphenylmethylenchinonimoniumchlorid (4), das Bittermandelölgrün als Tetramethylmonoaminodiphenylmethylenchinonimoniumchlorid (5). Die außerordentliche Farbkraft, insbesondere

(4) 

(5) 

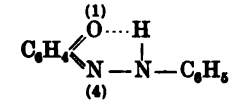
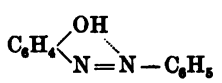
der Triarylmethanfarbstoffe, läßt keinen Zweifel an der ausgeprägten chromophoren Natur der in ihnen enthaltenen Äthylen- und Azomethin-Bindungen zu.

Ersetzt man in den Azomethinen umgekehrt eine Methingruppe durch ein Atom Stickstoff, so erhält man die zweiwertige Azogruppe —N = N—, in welcher die beiden Atome Stickstoff durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft sind. Diese Azogruppe spielt, wie wir später bei den nach ihr genannten Azofarbstoffen sehen werden, technisch eine außerordentlich wichtige Rolle. Man kann wohl annehmen, daß etwa die Hälfte aller im Handel befindlichen Farbstoffe diesem wichtigen Chromophor ihre färberische Bedeutung verdanken. Durch Verknüpfung der zweiwertigen Azogruppe mit zwei einwertigen Kohlenwasserstoffresten entstehen die sog. Azoverbindungen, von denen Vertreter nicht nur in der aromatischen, sondern auch in der aliphatischen Reihe bekannt sind. Die einfachste Azoverbindung ist das Azomethan $CH_3 \cdot N = N \cdot CH_3$, welches als Flüssigkeit schwach gelblich, als Gas farblos ist. Die Azoverbindung, welche einerseits eine Äthyl-, andererseits eine Phenylgruppe enthält, $C_2H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$, ist ein gelbes Öl, während das Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$, in welchem die Azogruppe mit zwei Phenylresten verbunden ist, einen orangeroten kristallinischen Körper darstellt. Welche Bedeutung den auxochromen Amino- und Hydroxylgruppen in den Azoverbindungen zukommt, indem

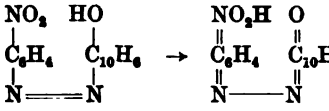
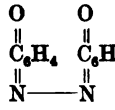
die infolge der Verbindung der Azogruppe mit zwei aromatischen Resten zunächst entstehenden Chromogene durch sie erst zu eigentlichen Farbstoffen werden, ist bereits auf S. 245 erwähnt worden (vgl. auch S. 278).

Lagert man an die Azogruppe zwei Atome Wasserstoff an, so entsteht unter Vernichtung der chromophoren Wirkung die Hydrazogruppe. So ist z. B. das Hydrazobenzol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, im Gegensatz zum Azobenzol ein farbloser Körper. Immerhin ist auffällig, daß die Aufhebung der Doppelbindung zwischen den beiden Stickstoffatomen nicht in allen Fällen zum Verschwinden der Farbigkeit führt, da z. B. bei der Anlagerung von Bisulfit an Amino- und Oxyazofarbstoffe, z. B. $R \cdot N=N \cdot R' \cdot NH_2$, bekanntlich labile Additionsprodukte, $R \cdot NH \cdot N(SO_3Na) \cdot R' \cdot NH_2$, entstehen, die nicht farblos, sondern mehr oder minder intensiv gelb gefärbt sind.

Zu interessanten Erörterungen haben diejenigen Erscheinungen Anlaß gegeben, welche sich an den Amino- und Oxyazofarbstoffen bei der Salzbildung abspielen. Es stehen sich hierbei zwei Auffassungen gegenüber. Nach der einen sind die Oxy- und Aminoazofarbstoffe benzoid konstituiert, und auch durch Salzbildung wird an diesem Zustande nichts geändert, während nach der anderen Auffassung die Verschiebung des Tones durch Salzbildung auf einer Umlagerung in die chinoide Konfiguration beruht. Da die Oxyazokörper in zwei chromoisomeren Formen auftreten, von denen die eine labil, die andere stabil ist, so könnte man, entsprechend der Annahme einer Valenzisomerie, die beiden Formeln (1) für jene beiden Modifikationen

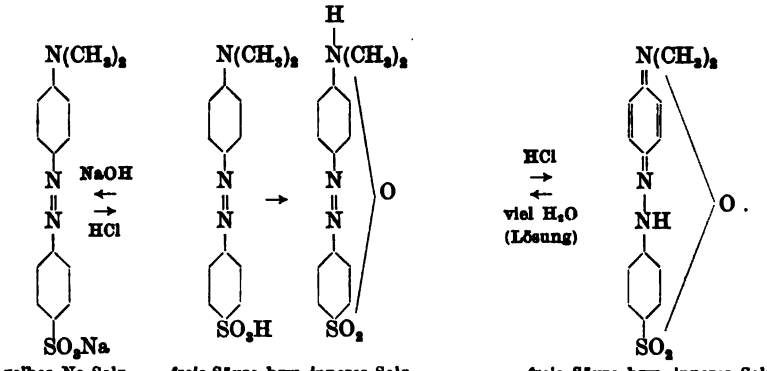
(1)  und 

in Vorschlag bringen. In den Lösungen nimmt Hantzsch ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen an. Bei den p-Nitranilin-diazo-Naphtholabkömmlingen vermutet Hewitt eine eigenartige Umlagerung zu einer Verbindung (2), entsprechend dem Willstätterschen Körper, dem Bis-Chinonimin oder Dehydro-p-Dioxyazobenzol (3).

(2)  (3) 

Das Chlorhydrat des Aminoazobenzols tritt in zwei Formen auf, einer labilen fleischfarbigen und einer stabilen violetten. Nach Hantzsch sind beide monomolekular. Man ist aber geneigt, den violetten Salzen chinoide, den anderen Modifikationen benzoide Konfigurationen zuzuschreiben. Die Absorptionskurven des Azobenzols, der fleischfarbigen Modifikation des Aminoazobenzolchlorhydrats und des gelben, dem Aminoazobenzol entsprechenden Trimethylammoniumchlorids, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3Cl$, stimmen nämlich nahe überein, während die

violetten Salze, wie vorauszusehen, ein davon verschiedenes Absorptionsspektrum besitzen. Bemerkenswert ist der Umstand, daß sich die violetten chinoiden Salze in konzentrierten Mineralsäuren mit gelbbrauner und nicht mit violetter Farbe lösen. Auch die freien Aminoazobenzolsulfonsäuren bestehen ebenso wie die Salze des Aminoazobenzols in zwei isomeren Formen, einer orangen und einer violetten. Man nimmt an, daß durch den Zusatz von Salzsäure zu den orangen Lösungen des Helianthins oder Methylorange (des Farbstoffes aus diazotierter Sulfanilsäure + Dimethylanilin) nicht ein Chlorhydrat gebildet, sondern eine Umlagerung der azoiden in die chinoide Form herbeigeführt wird, entsprechend etwa dem folgenden Schema:

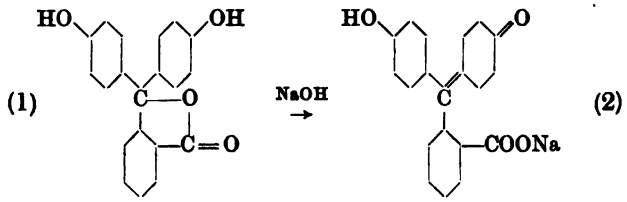


gelbes Na-Salz, fest erhältlich

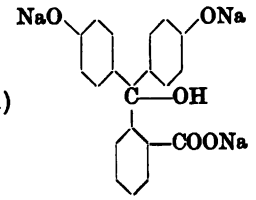
freie Säure bzw. inneres Salz, azoid (= benzoid), orange, nicht fest erhalten

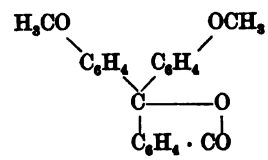
freie Säure bzw. inneres Salz, chinoid, nur fest erhalten, violett.

Die Untersuchungen über die Isomerie bei den Amino- und Oxyazofarbstoffen ist auch von Bedeutung geworden für die Theorie der Indikatoren, d. h. derjenigen Farbstoffe, welche durch einen Umschlag bei Zusatz von Säuren oder Alkalien gewisse Phasen der Salzbildung durch Neutralisation andeuten. Einer der wichtigsten Indikatoren ist z. B. das Phenolphthalein, welches als solches nach Ostwald undissoziiert und daher farblos ist. Setzt man dem Phenolphthalein Alkali zu, so tritt Ionisierung und damit Farbe auf. Nach Stieglitz hingegen ist eine Umlagerung die primäre Ursache, indem nämlich das farblose laktoide Phenolphthalein (1), durch die Aufsprengung des Laktonringes und die damit verbundene Umlagerung in eine chinoide Konfiguration, ein farbiges Mononatriumsalz (2) liefert. Durch über-

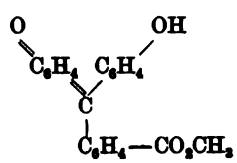


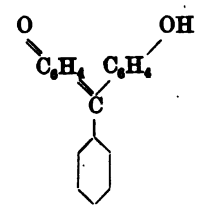
schüssiges Alkali entsteht das farblose Trinatriumsalz eines Karbinolabkömmlings von der Konfiguration (1). Im Zusammenhang hiermit sei erwähnt der Übergang des farblosen laktoiden Dimethyläthers (2)

(1) 

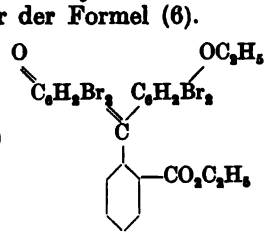
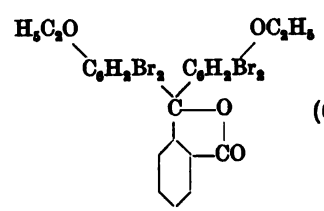
 (2)

in den farbigen chinoiden Monomethyläther (3), dessen Konstitution dem Benzaurin (4) entspricht. Weiter sei erwähnt ein Vorgang in

(3) 

(4) 

umgekehrter Richtung, der Übergang des intensiv gelben ätheresterartigen Diäthylderivats der Formel (5) in den farblosen laktoiden Diäther der Formel (6).

(5)  →  (6)

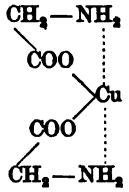
Zum Schluß noch einiges über innere Komplexsalze und im Zusammenhang damit über die Theorie der Beizenfarbstoffe (siehe Näheres S. 323). Es ist bekannt, daß insbesondere Kupfersalze zur Bildung komplexer Verbindungen geneigt sind. So z. B. ist das Kupferazetat infolge des Vorhandenseins von Nebenvalenzen im Sinne Werners ungesättigt und daher geneigt, mit 2 Mol. Ammoniak ein Komplexsalz etwa der Formel (7) zu bilden. Ähnliches gilt vom

$$(7)\quad \begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} \!\!> Cu < \!\!\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}$$

Kupfersulfat, vom Chlorsilber und vielen anderen Salzen. Bildet man anstatt des essigsauren das aminoessigsaure Kupfersalz, so betätigen sich die freien Valenzen des Kupfers in etwas anderer Weise, indem sie nämlich sich mit den beiden Aminogruppen der Aminoessigsäure absättigen und so ein inneres komplexes Kupfersalz entstehen

lassen (1). Ähnlich wie die Aminogruppen reagieren auch Iminogruppen, Hydroxylgruppen, Merkaptangruppen und Oximinogruppen. Die so entstehenden inneren Komplexsalze sind durch die sehr bemerkenswerte Eigenschaft ausgezeichnet, elektrolytisch nicht dissoziiert zu sein, ein Umstand, der ihr in vielen Fällen abweichendes

(1)



Verhalten gegenüber chemischen Reagenzien in einfacher Weise erklärt. Insbesondere sei hier erwähnt das eigenartige Verhalten derartiger komplexer Verbindungen, die auch dann, wenn sie mittels sehr schwacher Säuren gebildet sind, dennoch gegenüber starken Säuren eine große Beständigkeit aufweisen, so daß diese die komplex gebundenen Metalle aus solchen Verbindungen nicht herauszulösen vermögen. Dieser ungewöhnliche Widerstand, der unseren sonstigen Erfahrungen über die Zersetzlichkeit der Salze schwacher Säuren durch starke Säuren zu widersprechen scheint, findet eine gewisse, wenn auch zunächst rein äußerliche Erklärung in den eigenartigen Bindungen, in denen sich die Metalle in solchen komplexen Salzen befinden, und zwar haben wir es hier in der Regel mit Fünfer- oder Sechserringen zu tun. Übrigens äußert sich die Komplexsalzbildung in der Regel auch durch eine veränderte Lichtabsorption. Durch die Temperatur sind Komplexsalze vielfach mehr oder minder beeinflußt, derart, daß eine Dissoziation stattfindet.

Beim Vergleich der Aminoessigsäure mit der Phenylaminoessigsäure:

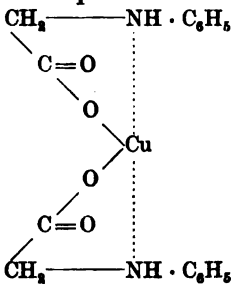
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und der Aminophenylessigsäure (2) zeigt sich, daß der Ersatz von Wasserstoff durch den Phenylrest nur im ersteren Fall von Einfluß

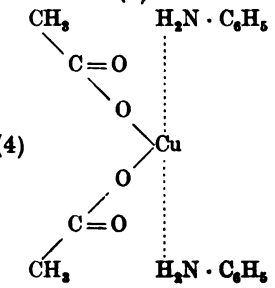
(2) $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot COOH$

ist, indem die Farbe von Blau nach Grün sich verschiebt. Ähnlich wie das Kupfersalz der Phenylaminoessigsäure (3) verhält sich das komplexe Salz aus Kupferazetat und 2 Mol. Anilin (4). Weitere Beispiele

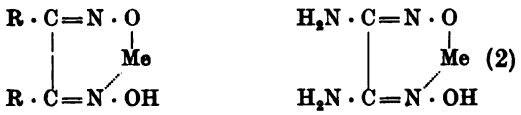
(3)



(4)

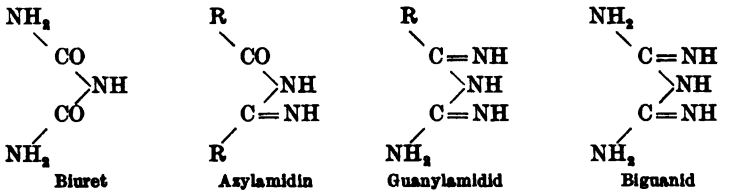


von Komplexsalzen sind die aus Glyoximen entstehenden, z. B. aus Dimethyl- und Diphenylglyoximen (1). Ähnlich verhalten sich die Diaminoglyoxime (2). Von Ley und Krafft sind eine große Zahl



(1) (2)

von weiteren Verbindungen dargestellt worden, welche sich zur Darstellung von komplexen Salzen eignen. Von besonderem Interesse sind hierunter die Verbindungen der sog. Biguanidreihe, wie das Biuret, das Azylamidin, das Guanylamidid usw. (3).



(3)

Biuret Azylamidin Guanylamidid Biguanid

2. Einleitende Bemerkungen über das Verhalten der Farbstoffe beim Färben (Färbemethoden).

Obwohl die Verwendung der Farbstoffe in der Färberei und Druckerei neben der synthetischen Darstellung eine außerordentlich große technische und volkswirtschaftliche Bedeutung besitzt, so würde die eingehende Behandlung dieses interessanten und sich immer mehr von den Zufälligkeiten der Empirie frei machenden Gebietes gewerblicher Tätigkeit doch über den Rahmen des vorliegenden Buches weit hinausgehen. Auf der anderen Seite aber dürfte es dem Verständnis der nachfolgenden Darlegungen förderlich sein, wenn gewisse grundlegende Begriffe, die mit der färberischen Verwendung der Farbstoffe verknüpft sind, vorher eine kurze Erläuterung finden. Es erscheint zweckmäßig, diese einführenden Bemerkungen anzuschließen an eine Übersicht über die wichtigsten Methoden des Färbens.

Durch die Einteilung der zahllosen Färbemethoden in gewisse Haupttypen wird auch bis zu einem gewissen Grade eine Einteilung der Farbstoffe[1]) selbst bedingt; denn es bedarf kaum der Erwähnung, daß es durchaus nicht gleichgültig ist, nach welchem der möglichen Verfahren ein Farbstoff gefärbt wird. In der Regel kommt jedem Farbstoff eine bestimmte Färbemethode zu, mittels deren er auf der Faser befestigt werden muß, wenn man hinsichtlich der Schön-

[1]) Diese Einteilung der Farbstoffe vom färberischen Standpunkte wird nicht maßgebend sein in den die synthetische Darstellung behandelnden Abschnitten, für die rein chemische Erwägungen bei der Anordnung des Stoffes entscheidend sind.

heit und Echtheit der Färbungen einen möglichst hohen Grad der Vollkommenheit erzielen will. Das schließt nicht aus, daß ein und derselbe Farbstoff nach ganz verschiedenen Methoden gefärbt werden muß, falls verschiedene Fasermaterialien in Betracht kommen, z. B. Baumwolle, Wolle und Seide. In diesem Falle wird von den drei Fasern jede auf ihre Art gefärbt werden müssen, denn verhältnismäßig nur wenige Farbstoffe, wenn sie überhaupt für mehr als ein Material verwendbar sind, werden der Forderung genügen, diese drei verschiedenen Fasern unter gleichen Bedingungen in gleicher Weise, d. h. gleich inbezug auf Ton und Stärke zu färben.

Man kann die Methoden des Färbens, übrigens mehr oder minder willkürlich, in 4 große Gruppen einteilen:

1. Färbungen mittels der direkt färbenden Farbstoffe,
2. Färbungen mittels der Beizenfarbstoffe,
3. Färbungen mittels der Küpenfarbstoffe,
4. Färbungen durch unmittelbare Erzeugung von Farbstoffen „auf der Faser".

1. Unter „direkt ziehenden" oder „direkt färbenden" Farbstoffen versteht man solche, die imstande sind, aus wässeriger Lösung ohne weitere Hilfsmittel die Textilfaser unmittelbar zu färben, wobei allerdings wohl zu unterscheiden ist, ob es sich um eine tierische (Wolle, Seide, Ziegen- und Kamelhaar) oder eine pflanzliche (Baumwolle, Leinen, Jute, Ramie) Faser handelt. Im allgemeinen besitzt die tierische Faser eine erheblich stärkere Verwandtschaft (Affinität) zu Farbstoffen als die Pflanzenfaser, oder umgekehrt die Farbstoffe, insbesondere die Teerfarbstoffe, weisen in der Regel gegenüber der tierischen Faser ein ausgeprägteres Färbevermögen auf als gegenüber der pflanzlichen Faser. Noch ein anderer, nicht unwesentlicher Unterschied macht sich zwischen den beiden Fasergattungen bemerkbar, als deren typische und technisch wichtigste Vertreter die Wolle einerseits, die Baumwolle andererseits bezeichnet werden können: Wolle ist sehr beständig, selbst bei längerem Erhitzen, gegen verdünnte Säuren, dagegen außerordentlich empfindlich gegen alkalische Reagenzien, selbst gegen dünne Sodalösungen bei etwas höheren Temperaturen ($>50°$). Die Baumwolle ist umgekehrt sehr beständig gegen Alkalien, selbst gegen Ätzalkali, dagegen wird sie durch verdünnte Mineralsäuren leicht verändert und bei längerer Einwirkung in der Hitze zerstört. Dementsprechend färbt man Wolle in der Regel aus saurem (oder neutralem), Baumwolle hingegen aus alkalischem (oder neutralem) Bade. Im Zusammenhang damit bezeichnet man Farbstoffe, die Wolle unmittelbar aus saurem Bade anfärben, als „Säurefarbstoffe" (auch „saure Farbstoffe"). Diese Säurefarbstoffe stellen somit die typischen, direkt färbenden Wollfarbstoffe dar. Erst verhältnismäßig spät machte man die Beobachtung, daß es eine große Zahl von Farbstoffen gibt, die besonders gerade der Baumwolle gegenüber durch eine erhebliche Affinität ausgezeichnet

sind. Zu dieser Klasse der „substantiven Baumwollfarbstoffe" im weitesten Sinne des Wortes gehören einerseits die Schwefelfarbstoffe (siehe diese), andererseits verschiedene Gruppen von Azofarbstoffen, die ihre wertvollen Eigenschaften bestimmten Komponenten verdanken (siehe S. 361). Man färbt aus neutralem, salz- (NaCl, Na_2SO_4) haltigem Bade, daher auch vielfach der Name „Salzfarben" für diese direkt färbenden Baumwollfarbstoffe, meist jedoch aus alkalischen Bade, d. h. unter Zusatz von Schwefelalkali (bei den Schwefelfarbstoffen), von Soda, Phosphat u. dgl.

2. Eine eigenartige Stellung nimmt eine große, mehrere Farbstoffklassen umfassende Gruppe ein, die man unter dem Sammelnamen „basische Farbstoffe" zusammenfaßt. Ihre Bezeichnung tragen diese Farbstoffe nicht etwa deshalb, weil sie an sich basische Eigenschaften besitzen, oder etwa gar aus alkalischem Bade gefärbt werden müßten, sondern weil sie als Salze (Chlorhydrate, Sulfate, Oxalate, Chlorzinkdoppelsalze usw.) von Farbstoffbasen anzusehen sind. Zu dieser Gruppe zählen die ältesten auf synthetischem Wege erzeugten Teerfarbstoffe, die Mauveine und Fuchsine. Sie färben Wolle direkt aus neutralem Bade, gehören insofern also zur Gruppe 1. Für Baumwolle hingegen besitzen sie eine zu geringe Verwandtschaft, so daß für die Zwecke der Baumwollfärberei Färbeverfahren der Gruppe 2 in Betracht kommen, d. h. es bedarf der Anwendung von „Beizen" als Hilfsstoffe zur Befestigung der Farbstoffe auf der Faser.

Hinsichtlich dieser Beizen lassen sich zwei Arten unterscheiden: a) saure Beizen oder Beizsäuren — technisch kommen ausschließlich die verschiedenen Arten der Gerbsäure, die Tannine, in Frage — b) die sogenannten Metallbeizen, d. h. die Salze gewisser Schwermetalle, außer Aluminium vor allem die Salze des Chroms, Eisens, Kupfers und Zinns, deren Oxyde mit den entsprechenden „Beizenfarbstoffen" sich zu „Lacken" von besonderer Echtheit zu verbinden vermögen. Die basischen Farbstoffe verdanken ihre Fähigkeit auf „tannierter" (mit Tannin gebeizter) Baumwolle zu färben, der Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit der aus den Farbstoffbasen und der Gerbsäure (oder richtiger dem gerbsauren Antimon, siehe S. 291) sich bildenden Verbindungen, die ebenso wie die auf Metallbeizen entstehenden unlöslichen Verbindungen als „Lacke" bezeichnet zu werden pflegen, obwohl sie hinsichtlich ihres färberischen Verhaltens und ihrer chemischen Natur (siehe S. 271f. über innere Komplexsalze) sich wohl nicht unwesentlich von den eigentlichen Metallacken unterscheiden und richtiger wohl als schwer lösliche oder unlösliche Niederschläge oder Fällungen anzusehen sind, die sich vor allem durch ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Eingriffen von den echten Lacken unterscheiden. Zu den basischen Farbstoffen rechnet man die Triphenylmethan-, die Xanthen-, Akridin-, Azin-, Oxazin- und

Thiazinfarbstoffe. Sie sind also je nach dem Fasermaterial (ob Tier- oder Pflanzenfaser) und der damit zusammenhängenden verschiedenen Affinität, der durch passende Wahl des Färbeverfahrens Rechnung zu tragen ist, als direkt färbende Farbstoffe, z. B. gegenüber Wolle, oder als uneigentliche Beizenfarbstoffe, z. B. gegenüber Baumwolle, anzusehen.

Als Prototyp eines echten Lackes, d. h. einer salzartigen Verbindung zwischen einem geeigneten Metalloxyd und der Farbstoffsäure des Beizenfarbstoffes, sei hier der Tonerde- bzw. Tonerde-Kalk-Alizarin-Lack angeführt, wobei sogleich bemerkt sei, daß mit der Definition „salzartige Verbindung" der Inhalt des Begriffs „Metallack" noch keineswegs erschöpft ist. Es kommt in der Regel sehr wesentlich darauf an, ob es sich um die Erzeugung echter Lacke auf pflanzlichem oder tierischem Material handelt. Neuere Untersuchungen haben gelehrt, daß man über die wirkliche Natur dieser Lacke tatsächlich weniger genau unterrichtet ist als man früher glaubte (siehe auch S. 271f.). Erwähnt sei hier nur so viel, daß an der Lackbildung auf tierischem Material offenbar die Faser selbst mit beteiligt ist, während es bei der Erzeugung von Beizfärbungen auf der Pflanzenfaser der Mitwirkung von Hilfsbeizen bedarf, die anscheinend einen nicht unwesentlichen Bestandteil des fertigen Lackes bilden.

Auf die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Beizenfärbungen kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, und es muß daher auf die kurzen Bemerkungen in den betreffenden Farbstoffklassen verwiesen werden.

3. Über die Methode des Färbens mit Küpenfarbstoffen finden sich gleichfalls für den vorliegenden Zweck ausreichende Mitteilungen in dem diese wichtige Farbstoffklasse behandelnden Abschnitt.

4. Was schließlich die Herstellung von Färbungen durch unmittelbare Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser anlangt, so läßt sich diese Methode in der allermannigfaltigsten Weise, den jeweiligen Zwecken entsprechend, ausgestalten. Anwendbar ist sie, falls sie den Bedürfnissen der Technik angepaßt sein soll, nur auf diejenigen Farbstoffe, die sich aus ihren Komponenten mit ausreichender Geschwindigkeit und ohne störende Nebenreaktionen auf der Faser „entwickeln" lassen. Dieser Forderung genügen zwar eine große Menge von Farbstoffen, wie sich aus der Betrachtung der nachfolgenden Kapitel ergeben wird, dennoch ist die Zahl derjenigen Farbstoffe, die tatsächlich auf diesem Wege erzeugt werden, der theoretischen Möglichkeit gegenüber nicht allzugroß, weil die Färberei und Zeugdrucktechnik an die von ihr anzuwendenden Methoden eine Reihe von weiteren Anforderungen stellt, denen nur wenige zu entsprechen vermögen. Die weitestgehende und bedeutungsvollste Anwendung haben die Entwicklungsmethoden auf dem Gebiete der Azofarbstoffe gefunden, was sich durch den im allgemeinen außer-

ordentlich raschen und glatten Verlauf der Farbstoffbildung erklärt. Daneben aber gibt es auch in anderen Klassen vereinzelte Farbstoffe, deren völlige oder teilweise Erzeugung auf der Faser sich durch die Wahl geeigneter Bedingungen so gestalten läßt, daß man sich ihrer mit Vorteil für den in Rede stehenden Zweck bedienen kann. An den geeigneten Stellen wird auch diese Methode durch einige Beispiele noch nähere Erläuterung finden.

Bemerkt sei zum Schluß, daß man bei der Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser (meist kommt hier Baumwolle in Betracht) im allgemeinen danach trachten wird, durch die Auswahl der geeigneten Komponenten so schwer lösliche Verbindungen — meist sind sie im Wasser gänzlich unlöslich — zu erhalten, daß sie den Angriffen des Wassers und der Seife auch bei wiederholter längerer Einwirkung und bei höheren Temperaturen zu widerstehen vermögen.

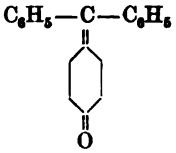
3. Synthetische Methoden zur Darstellung der Teerfarbstoffe.

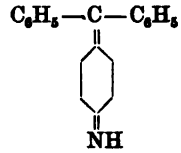
a) Die Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Die Farbstoffe dieser Klasse leiten ihren Namen ab vom Di- (1) und Triphenylmethan (2), jedoch können statt der Phenylreste auch Tolyl- und Xylyl- oder Naphthylreste im Farbstoffmolekül enthalten sein, so daß die allgemeinere Bezeichnung Di- und Triarylmethanfarb-

(1) $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$ und $\begin{matrix} C_6H_5-CH-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ (2)

stoffe vorzuziehen ist. Die Farbstoffnatur hängt eng zusammen mit der chinoiden Konstitution eines der zwei oder drei Arylreste, und als einfachstes Chromogen der Triarylmethanfarbstoffe kann wohl das Fuchson (3) oder Fuchsonimin (4) gelten (siehe S. 263).

(3) 

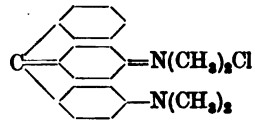
(4) 

Die Anschauungen über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe sind bis auf den heutigen Tag noch nicht völlig geklärt. Der eben angedeuteten Auffassung der Triphenylmethanfarbstoffe als Chinonabkömmlinge steht gegenüber eine von Rosenstiehl, vorübergehend auch von A. Baeyer vertretene Auffassung, wonach alle drei Arylreste die gleiche Funktion im Molekül des Farbstoffs ausüben und die Farbigkeit einer besonderen Bindung eines Halogenatoms an den mittleren oder Methankohlenstoff zuzuschreiben ist, entsprechend etwa der Baeyerschen Formel $(H_2N \cdot C_6H_4)_3C{\sim}Cl$ für das einfachste Fuchsin, das sog. Parafuchsin.

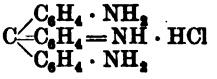
Baeyer bezeichnet die vierte, durch das Halogenatom gesättigte Valenz des Kohlenstoffatoms als Karboniumvalenz (siehe S. 261)

und deutet sie, zum Unterschied von einer gewöhnlichen Valenz, durch eine Schlangenlinie an. Doch scheint auch Baeyer neuerdings auf diese seine abweichende Auffassung keinen besonderen Wert mehr zu legen, und es soll daher den nachfolgenden Betrachtungen über die Konstitution der Triarylmethanfarbstoffe die chinoide Konstitution eines der drei Arylreste zugrunde gelegt werden.

Wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt (siehe S. 245), gelangt man von den Chromogenen, dem Fuchson und Fuchsonimin, zu den eigentlichen Farbstoffen selbst dadurch, daß eine oder zwei auxochrome Gruppen in die 2 benzoiden Arylreste, und zwar in p-Stellung zum Methankohlenstoff, eintreten. Hierbei macht es für den Farbenton einen wesentlichen Unterschied aus, ob sich der Eintritt auxochromer Gruppen nur an einem Kern einmal oder an beiden Kernen, also zweimal, vollzieht. Im ersteren Falle erhält man, falls man als auxochrome Gruppen Amino-, Alkylido- und Aralkylidogruppen einführt, Farbstoffe von vorwiegend grünem (1), im letzteren Falle von vorwiegend rotem — z. B. Parafuchsin (2) — bis violettem Ton, der

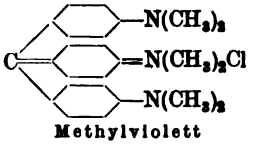
(1) 

Malachitgrün

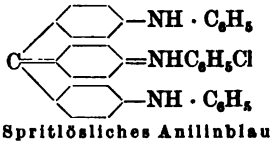
(2) 

Parafuchsin

allerdings durch substituierende Alkyl-, Aralkyl- und Arylreste nach Blauviolett (3) und Blau (4) modifiziert werden kann. Die Farbstoffe sind, soweit sie nicht Sulfogruppen enthalten, in der Regel (Ausnahmen siehe unten) Salze schwacher Basen (im Gegensatz z. B.

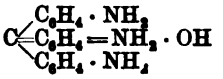
(3) 

Methylviolett

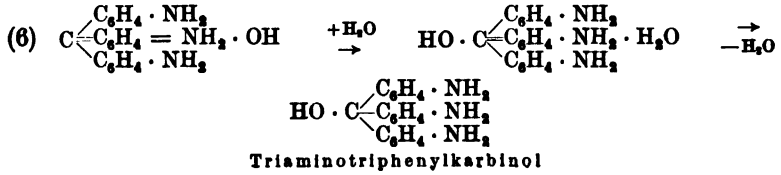
(4) 

Spritlösliches Anilinblau

zu den stark basischen Azinen), die durch Alkali leicht zerlegt werden. Dabei entstehen zunächst als sehr labile Zwischenprodukte Ammoniumbasen, aus Parafuchsin z. B. die Ammoniumbase (5), die durch Umlagerung oder richtiger vielleicht durch

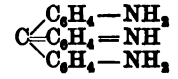
(5) 

Anlagerung und Abspaltung von Wasser (6) in die entsprechen-

(6) 

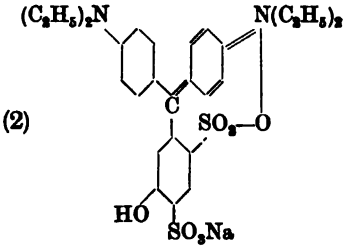
Triaminotriphenylkarbinol

den farblosen Karbinolbasen und durch weitere Wasserabspaltung in die roten Fuchsoniminbasen (1) übergehen. In den Karbinolbasen ist durch die eben erwähnten Reaktionen, wobei die Hydroxylgruppe vom Stickstoff an den Methankohlenstoff wandert, die chinoide

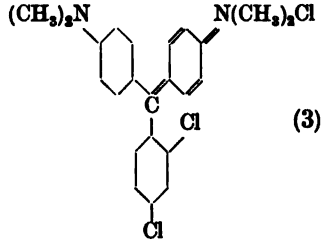
(1) 

Bindung in eine gewöhnliche benzoide Bindung übergegangen und damit der Farbstoffcharakter verschwunden. Die roten Fuchsoniminbasen hingegen haben den chinoiden Charakter bewahrt, gehen aber durch Aufnahme von Wasser leicht wieder in die farblosen Karbinolbasen über.

Mit der geringen Basizität der den Triphenylmethanfarbstoffen zugrunde liegenden Farbbasen und ihrem Übergang in die farblosen Karbinolbasen hängt ein sehr wesentlicher Fehler der Triarylmethanfarbstoffe zusammen: ihre Empfindlichkeit gegen Alkali, die sich selbst auf der Faser darin zeigt, daß derartige Färbungen unter der Einwirkung von Alkali (Soda oder Kalk) farblos werden. Es hat sich gezeigt, daß der eben gerügte Fehler ganz oder zum Teil behoben werden kann durch Einführung saurer Gruppen, vor allem Sulfogruppen oder Halogene, in o-Stellung zum Methankohlenstoff. Der erste Farbstoff dieser Art war das Patentblau (2), das Kalzium- oder Natriumsalz der m-Oxytetraäthyl-p-Aminofuchsonimoniumdisulfonsäure, wobei vielleicht eine innere Salzbildung zwischen der Imonium- und einer Sulfogruppe angenommen werden darf. Später hat insbesondere Sandmeyer in richtiger Erkenntnis der Zusammenhänge noch eine Reihe anderer Farbstoffe dargestellt, die ihre Alkaliechtheit gleichfalls einer o-ständigen Sulfogruppe oder einem o-ständigen Halogen verdanken, z. B. Neusolidgrün (3).

(2) 

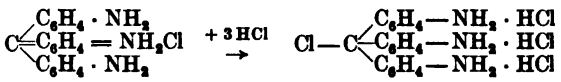
Patentblau V

 (3)

Neusolidgrün 2B

Eigenartig ist auch das Verhalten der Triarylmethanfarbstoffe gegen starke Säuren. Es entstehen dabei, unter gleichzeitiger Verschiebung des Farbentones, Salze mit 2 und 3 Äquivalenten Säure, deren Farbintensität gegenüber derjenigen des normalen einsäurigen Salzes sehr erheblich abgenommen hat; in vielen Fällen tritt sogar vollkommene Entfärbung auf, die meist mit einer an den Aminogruppen sich vollziehenden Salzbildung in Zusammenhang gebracht wird. Richti-

ger dürfte wohl die Annahme eines Überganges der chinoiden in die benzoide Konfiguration sein:



Die Triarylmethanfarbstoffe haben insofern eine sehr wichtige Rolle gespielt in der Geschichte der Teerfarbstoffe, als sie mit zu den ersten Vertretern dieser neuen Gruppe von Farbstoffen gehörten und infolge ihrer Farbkraft und ihres reinen Tones, dem leider in den meisten Fällen ihre Lichtechtheit nicht entspricht, die Aufmerksamkeit der Färber auf sich gelenkt und damit das Interesse für die Teerfarben in hohem Maße angeregt haben, so daß von den verschiedensten Seiten, zunächst im Auslande, bald darauf aber, Anfang der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts, auch in Deutschland, die Darstellung der sog. „Anilinfarbstoffe" in Angriff genommen wurde.

Betrachtet man (abgesehen von den auxochromen Gruppen) das Skelett eines Triarylmethanfarbstoffes, so lassen sich an ihm vier Bestandteile unterscheiden: die drei Arylreste und der sog. Methankohlenstoff. Die Vereinigung dieser vier Bestandteile zum Farbstoffgerüst kann nun auf die allermannigfaltigste Weise geschehen. Man kann 1. den Farbstoff aufbauen aus vier getrennten Bestandteilen, derart also, daß auch der Methankohlenstoff von einer selbständigen Komponente geliefert wird (Formaldehyd, Phosgen, Oxalsäure). Man kann 2. den Farbstoff aufbauen aus drei Molekülen Arylverbindung, von denen das eine gleichzeitig den Methankohlenstoff liefert, sei es, daß dieser Methankohlenstoff im Kern des Arylrestes enthalten ist, wie z. B. beim p-Toluidin oder p-Aminobenzylalkohol oder p-Aminobenzaldehyd oder bei der p-Aminobenzoesäure und den Derivaten der eben genannten Verbindungen, sei es, daß dieser Methankohlenstoff einer Aminogruppe entnommen wird, wie dies z. B. beim Dimethylanilin der Fall ist. Bei der Oxydation unter geeigneten Bedingungen spaltet dieses eine Methylgruppe als Formaldehyd ab, der dann im weiteren Verlauf der Synthese, durch den Eintritt in den Kern, den Methankohlenstoff liefert. Eine 3. Möglichkeit besteht darin, daß man die Farbstoffe aus zwei Komponenten aufbaut, von denen die eine zwei Arylreste und den Methankohlenstoff, die andere den 3. Arylrest enthält. Über eine 4. Variation von mehr theoretischer und wissenschaftlicher Bedeutung siehe Näheres S. 287. Es greifen, wie man sieht, bei diesen Synthesen Oxydation und Kondensation in mannigfachster Weise ineinander.

Was daher die synthetische Darstellung der Triarylmethanfarbstoffe anlangt, so kann man die Methoden unterscheiden in reine Kondensationssynthesen und in Synthesen auf Grund oxydativer Kondensation, d. h. solche Synthesen, bei welchen die Kondensation von einer Oxydation begleitet oder vielmehr geradezu durch sie bedingt ist,

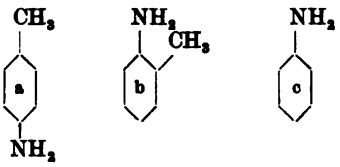
α) Oxydationssynthesen.

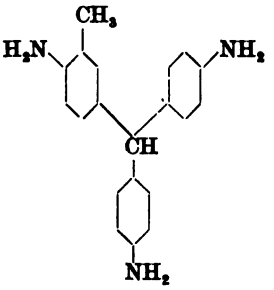
Diese Art der Synthese stellt zugleich die älteste und auch heute noch meist angewandte Methode zur Gewinnung von Triarylmethanfarbstoffen dar. Man kann hierbei im wesentlichen unterscheiden:

1. Der Farbstoff wird aufgebaut durch oxydative Vereinigung der drei oder vier (falls nämlich der Methankohlenstoff nicht schon im Kern des einen der drei Arylreste enthalten ist) Komponenten; oder

2. man vereinigt zunächst zwei Arylreste mit dem Methankohlenstoff zu einem Zwischenprodukt und führt die Farbstoffbildung alsdann durch oxydative Verkettung herbei.

1. Als Beispiel einer Synthese eines Triarylmethanfarbstoffes der erstgenannten Art sei angeführt die Herstellung des Fuchsins aus 1 Mol. p-Toluidin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin. Von diesen drei Molekülen (1) liefert das p-Toluidin (a) den sog. Methankohlenstoff, welcher die Verkettung der drei Benzolkerne ermöglicht. Er greift sowohl beim o-Toluidin (b) als auch beim Anilin (c) in p-Stellung zur Aminogruppe in den Arylrest ein und ermöglicht so die Entstehung des Tri-p-aminodiphenyltolylmethans (2) das durch weitere Oxydation

(1) 

(2) 

in den Farbstoff selbst übergeht. Man bezeichnet das eben genannte Triaminodiphenyltolylmethan als Leukobase, die umgekehrt auch durch Reduktion aus dem Farbstoff erhalten und, da sie ziemlich beständig ist, auch leicht isoliert werden kann.

Was den Mechanismus der Fuchsinbildung anlangt, so darf man wohl annehmen, daß als erstes Zwischenprodukt, durch Oxydation des p-Toluidins, ein methylenchinoniminartiger Körper von der Konstitution (3) entsteht, der übrigens durchaus nicht rein hypothetischer

(3) $CH_2=\langle\rangle=NH$

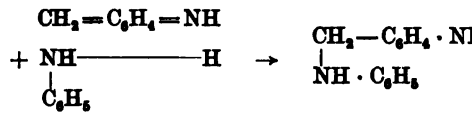
Natur ist, sondern durch Wasserabspaltung einerseits aus dem p-Tolylhydroxylamin:

$$H \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = C_6H_4 = NH,$$

andererseits aus p-Aminobenzylalkohol:

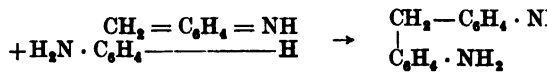
$$HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot H \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = C_6H_4 = NH$$

erhalten werden kann. Entsprechend seiner ungesättigten Natur erscheint er zu Anlagerungen befähigt und geht unter der Einwirkung einer Mischung von Anilin und salzsaurem Anilin, vielleicht über die Zwischenphase p-Aminobenzylanilin (1), vielleicht aber auch



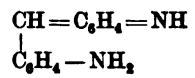
(1)

unmittelbar, in das Diaminodiphenylmethan (2) über. Dieses erleidet durch das Oxydationsmittel eine Oxydation zu dem um 2 Wasser-



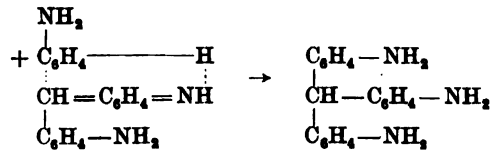
(2)

stoffe ärmeren Methylenchinoniminderivat von der Konstitution (3), welches gleichfalls als ungesättigte Verbindung zur Anlagerung eines



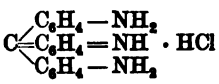
(3)

zweiten Mol. Anilin befähigt ist und dabei in das Triaminotriphenylmethan (4) übergeht. Indem sich der Oxydationsprozeß auch an diesem



(4)

Körper, also in analoger Weise zum drittenmal (in Gegenwart von Salzsäure) vollzieht, entsteht wiederum ein Methylenchinonimin, nämlich der Fuchsinfarbstoff selbst (5). Über das bei der Fuchsinschmelze



(5)

als Nebenprodukt entstehende Phosphin, einen Akridinfarbstoff, siehe Näheres S. 310f. Analoge Zwischenphasen dürften auch bei den übrigen Synthesen von Triarylmethanfarbstoffen anzunehmen sein, so daß die Oxydationssynthesen auf diesem Farbstoffgebiet vor allem auf zwei Reaktionen beruhen: Der Oxydation eines Zwischenkörpers zum Methylenchinon und der Anlagerung eines aromatischen Amins oder Phenols an das Methylenchinon. Hierin tritt der Parallelismus zur

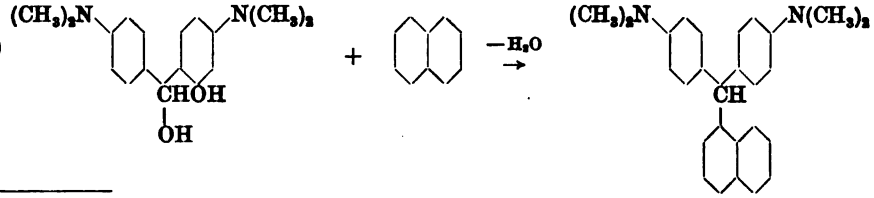
Indamin- sowie zur Azin-, Oxazin-und Thiazinsynthese (siehe S. 401 ff.) deutlich hervor[1]).

Ersetzt man in der eben geschilderten Fuchsinsynthese das p-Toluidin, welches, wie man sieht, in seiner Methylgruppe das Methankohlenstoffatom liefert, durch p-Aminobenzylalkohol und seine Derivate, so nimmt die Synthese einen ganz analogen Verlauf mit dem einzigen Unterschiede, daß zur Farbstoffbildung ein Sauerstoffatom weniger erforderlich ist. Ersetzt man weiterhin das p-Toluidin durch p-Aminobenzaldehyd oder seine Derivate, so gilt ähnliches wie vorhin für den p-Aminobenzylalkohol dargelegt. Es entsteht zunächst durch Kondensation von p-Aminobenzaldehyd oder seinen Derivaten mit Aminen unter geeigneten Bedingungen ein Derivat des Benzhydrols, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, das durch Wasserabspaltung:

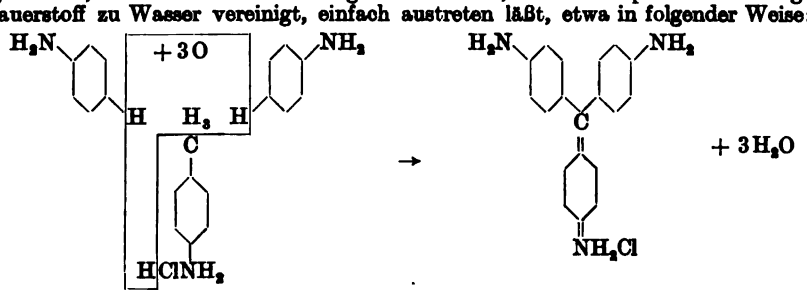
$$R_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \xrightarrow{-H_2O} R_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH = C_6H_4 = NH$$

in ein analoges Methylenchinonimin überzugehen vermag, wie das, welches aus dem Diaminodiphenylmethan durch Oxydation, wie oben gezeigt, erhältlich ist. Man kann daher die Reaktionsfähigkeit der substituierten Benzhydrole gegen aromatische Amine und Phenole, ja sogar gegen aromatische Reste ohne auxochrome Gruppen, z. B. Naphthalin und Naphthalinsulfonsäuren (1), erklären durch die intermediäre Bildung eines anlagerungsfähigen Methylenchinonimins.

(1)



[1]) Die heute vielfach noch übliche Art der Veranschaulichung von Farbstoffsynthesen, wobei man den überflüssigen Wasserstoff, mit der entsprechenden Menge Sauerstoff zu Wasser vereinigt, einfach austreten läßt, etwa in folgender Weise:



sollte als überwunden, weil sie den tatsächlichen Vorgängen in keiner Weise Rechnung trägt, aufgegeben werden. Sie erweckt bei dem Neuling auf diesem Gebiete vollkommen irrige Vorstellungen über den Mechanismus der Farbstoffsynthesen, die später nur schwer wieder auszurotten sind, während die Erkenntnis des weitgehenden Parallelismus der Synthesen auf großen Gebieten (siehe oben) das eindringende Verständnis der chemischen Vorgänge wesentlich erleichtert.

Ersetzt man schließlich das p-Toluidin durch die p-Aminobenzoesäure und ihre Derivate bzw. durch das entsprechende Benzoylchlorid, so gestaltet sich die Synthese aus 1 Mol. dieser Arylverbindung und 2 Mol. eines aromatischen Amins im wesentlichen analog den vorher geschilderten Oxydationssynthesen. Es liegt aber in der Benzoesäure oder dem Benzoylchlorid und ihren Derivaten bereits eine so hohe Oxydationsstufe der den Methankohlenstoff liefernden Komponente vor, daß es weiterer Oxydationsmittel bei der ferneren Synthese nicht mehr bedarf. Wir sind somit, ausgehend von einer Oxydationssynthese, zur reinen Kondensationssynthese gelangt. Verwendet man z. B. als zweite und dritte Komponente je 1 Mol. Methyldiphenylaminsulfonsäure und als Benzoesäurederivat das p-Dimethylaminobenzoylchlorid, so ergeben sich als Zwischenphasen die Trimethylphenyldiaminobenzophenon-Monosulfonsäure (1) und, durch deren Kon-

(1)
$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl + C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \xrightarrow{-HCl} (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$$

densation mit dem zweiten Molekül Methyldiphenylaminsulfonsäure, die Tetramethyldiphenyltriaminotriphenylkarbinoldisulfonsäure (2), deren Mononatriumsalz, nach Abspaltung von 2 Mol. Wasser, einen

(2)
$$HO \cdot C(C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)(C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)$$

Säurefarbstoff, das sog. Säureviolett 7 BN, etwa von der Formel (3), darstellt, wobei es übrigens dahingestellt bleiben muß, ob tatsächlich derjenige Benzolkern chinoid konstituiert ist, der die Dimethylaminogruppe enthält, oder einer der beiden anderen.

(3)
$$C(C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na)(C_6H_4{=}N(CH_3)_2{-}O)(C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)$$

Das Säureviolett steht in naher Beziehung zum sog. Methylviolett, das nach einem älteren Verfahren auf die bereits oben kurz angedeutete Weise aus Dimethylanilin erhalten werden kann, indem die den Methankohlenstoff liefernde Methylgruppe nicht wie beim p-Toluidin dem Kern, sondern der Aminogruppe entnommen wird, und zwar ver-

möge eines Oxydationsprozesses, durch den eine Methylgruppe, sich gleichzeitig vom Stickstoff der Aminogruppe loslösend, zu Formaldehyd oxydiert wird:

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + O \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 + CH_2O.$$

Dieser Aldehyd greift vermöge seiner großen Reaktionsfähigkeit alsbald in den Kern der sich ihm (im Dimethylanilin und in dem bei der Oxydation sich bildenden Monomethylanilin) darbietenden aromatischen Reste, und zwar in p-Stellung zur Aminogruppe ein, wobei primär wahrscheinlich die entsprechenden Benzylalkohole (Mono- und Dimethyl-p-Aminobenzylalkohol):

$$HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3 \quad \text{und} \quad HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$

entstehen, die aber unter der weiteren Einwirkung der noch vorhandenen aromatischen Basen in ein Gemisch aus Di-, Tri- und wohl vorwiegend Tetramethyldiaminodiphenylmethan (1) übergehen, worauf sich der weitere Übergang der Diphenylmethankörper in den Farbstoff in analoger Weise vollzieht, wie dies bereits am Beispiel des Fuchsins gezeigt wurde. Das Methylviolett ist, wie hieraus hervorgeht, kein einheitlicher Farbstoff, sondern ein Gemisch von tetra-, penta- und hexamethy-

(1) $CH_2\langle{}^{C_6H_4-N(CH_3)_2}_{C_6H_4-N(CH_3)_2}$ (2) $CH_2\langle{}^{C_6H_4-NH_2}_{C_6H_4-NH_2}$

lierten Fuchsinen, entsprechend der Tatsache, daß neben Dimethylanilin auch das beim Oxydationsprozeß entstehende Monomethylanilin als Komponente am Aufbau des Farbstoffmoleküls teilnimmt. Als Oxydationsmittel dienen hierbei übrigens Cuprisalze, in Mischung mit NaCl und in Gegenwart von Phenol.

Eine Synthese nach 2 vollzieht sich z. B. auf folgende Weise: Man stellt zunächst durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin das Diaminodiphenylmethan (2) her [und zwar über die Zwischenstufen Methylenanilin (3):

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + OCH_2 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5 \cdot N = CH_2 \quad (3)$$

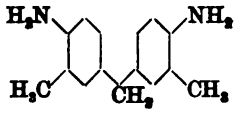
und p-Aminobenzylanilin (4) oder Diphenylmethylendia-

$$\begin{array}{l} CH_2 = N \cdot C_6H_5 \\ \vdots \\ + C_6H_4 - H \\ | \\ NH_2 \end{array} \rightarrow CH_2\langle{}^{NH-C_6H_5}_{C_6H_4-NH_2} \quad (4)$$

min (5)] und oxydiert alsdann das Gemenge von Diaminodiphenylmethan mit einer dritten Komponente, z. B. o-Toluidin oder Anilin, in analoger Weise, wie oben unter 1, mit Hilfe eines geeigneten Oxy-

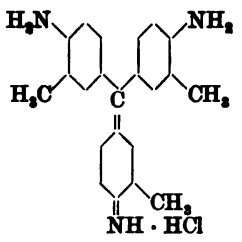
$$\begin{array}{l} CH_2 = N \cdot C_6H_5 \\ \vdots \\ + NH - H \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \rightarrow CH_2\langle{}^{NH-C_6H_5}_{NH-C_6H_5} \quad (5)$$

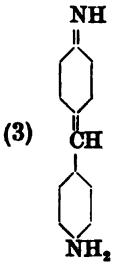
dationsmittels und eines Sauerstoffüberträgers. Baut man den Farbstoff aus 1 Mol. Formaldehyd und 3 Mol. o-Toluidin auf, so erhält man über die Zwischenphase des p-Diamino-di-o-Tolylmethans (1)

(1) 

ein Homologes des Fuchsins, das sog. Neufuchsin (2), das durch seine größere Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet ist.

Als Oxydationsmittel hat in der ersten Zeit, in den 50er und 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts, außer gewissen Metallsalzen (den Chloriden und Nitraten des Zinns und Quecksilbers) die Arsensäure gedient, bis es Coupier gelang, im Nitrobenzol und

(2) 

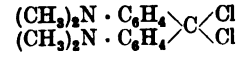
(3) 

ähnlichen Nitroverbindungen einen geeigneten Ersatz ausfindig zu machen. Als Sauerstoffüberträger wendet man Eisenchlorid oder ähnliche katalytisch wirkende Substanzen an. Auch bei diesen Synthesen entstehen voraussichtlich als Zwischenprodukte das entsprechende Aminophenylmethylenchinonimin (3) und die entsprechenden Triaminotriphenylmethane, die, wie bereits oben (siehe S. 282) angegeben, durch weitere Oxydation die Farbstoffe liefern.

β. Als auf einer reinen Kondensation beruhend sei angeführt die Synthese des Kristallvioletts, des Chlorhydrats des der Hexamethyltriaminotriphenylkarbinolbase entsprechenden Methylenchinonimins, und zwar auf einem Wege, der wohl etwas abweicht, aber doch sehr nahe verwandt ist mit dem bereits oben (s. S. 284, Säureviolett 7 BN) angegebenen Verfahren, bei dem das Dimethylaminobenzoylchlorid als eine den Methankohlenstoff liefernde Komponente benutzt wurde.

Als Ausgangsmaterial verwendet man 1 Mol. Tetramethyldiaminobenzophenon (Michlers Keton, siehe S. 232) und 1 Mol. Dimethylanilin. Als Kondensationsmittel dienen Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid und ähnliche Säurehaloide.

Da Michlers Keton unter der Einwirkung von Phosphorchlorid in das entsprechende Dichlormethan (4) übergeht, so kann man

(4) 

annehmen, daß sich die Synthese vollzieht nach dem folgenden Schema:

$$(CH_3)N \cdot C_6H_4 \rangle CO + PCl_5 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4 \rangle CCl_2 + POCl_3 \text{ und}$$

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \rangle CCl_2 + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \rangle C=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl + HCl.$$

Faßt man hingegen den Vorgang als einen durch die Gegenwart von Phosphorhalogenverbindungen begünstigten Additionsvorgang auf, so käme das folgende Schema in Betracht:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \rangle C=O + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \rangle C \langle OH \quad C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \text{ und}$$

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \rangle C \langle OH \quad C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + PCl_5 \rightarrow$$

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \rangle C=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl + POCl_3 + HCl.$$

Von geschichtlichem Interesse ist eine Synthese von E. und O. Fischer, welche über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe zum erstenmal genauen Aufschluß gab, die aber technisch heute ohne Bedeutung ist. Sie besteht darin, daß man ausgeht vom Triphenylmethan selbst, also einer Verbindung, in welcher der Methankohlenstoff schon zu Beginn der Farbstoffsynthese mit sämtlichen 3 Arylresten verknüpft ist (siehe S. 280). Dieses wird nitriert zum p-Trinitrotriphenylmethan (1), darauf reduziert zum Triaminotriphenylmethan, der oben schon mehrfach erwähnten Leukobase, und diese wird schließlich durch Oxydation in bekannter Weise in den Farbstoff übergeführt. Von ähnlicher geschichtlicher Bedeutung ist die folgende Synthese: Aus p-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. Anilin in Gegenwart von Chlorzink erhält man das Mononitrodiaminotriphenylmethan (2) und aus diesem

(1) $HC(C_6H_4 \cdot NO_2)_3$ (2) $H_2N \cdot C_6H_4 \rangle CH \cdot C_6H_5 \cdot NO_2$

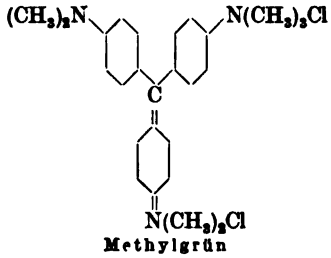
durch völlige Reduktion wieder das Triaminotriphenylmethan, also die Leukobase eines zwei auxochrome Gruppen enthaltenden Fuchsonimins. Ist der Benzaldehyd unsubstituiert oder enthält er in p-Stellung keine Gruppen, die durch Reduktion usw. in Aminogruppen übergehen können, so erhält man Leukobasen und durch weitere Oxydation Farbstoffe, in denen nur eine auxochrome Gruppe neben der Fuchson- bzw. Fuchsonimoniumgruppe enthalten ist, und die daher, wie schon oben erwähnt (siehe Malachitgrün, Brillantgrün, Neusolidgrün), einen wesentlich anderen, nämlich vorwiegend grünen Farbenton aufweisen.

Parafuchsin, Fuchsin und Neufuchsin sind durch primäre Aminogruppen und im Zusammenhang damit durch einen roten, mehr

oder minder blaustichigen Ton ausgezeichnet. Schon frühzeitig aber hatte man erkannt, daß sich durch Alkylierung (mittels CH_3J und C_2H_5J) sowie durch Benzylierung (mittels $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$) der Farbenton der Fuchsinfarbstoffe erheblich nach Violett bis Blau verschieben läßt, wobei je nach Art und Menge der angewandten Materialien identische oder ähnliche Farbstoffe entstehen, wie bei den oben schon geschilderten Synthesen mittels sekundärer (Monomethylanilin) und tertiärer Amine (Dimethylanilin).

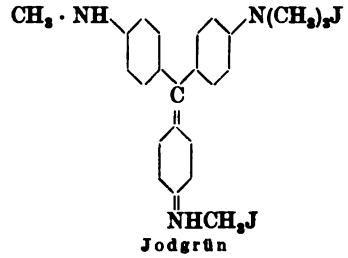
Bei der Alkylierung mittels der Halogenalkyle macht sich nun eine eigenartige Erscheinung bemerkbar, falls man durch weitere Anlagerung von 1 Mol. Halogenalkyl an den tertiär gebundenen Stickstoff die Entstehung von Salzen quaternärer Ammoniumbasen herbeiführt, d. h. von Farbstoffen, wie sie z. B. im Methylgrün (1) und im älteren Jodgrün (2) vorliegen. Die Wirkung einer solchen

(1)



Methylgrün

(2)



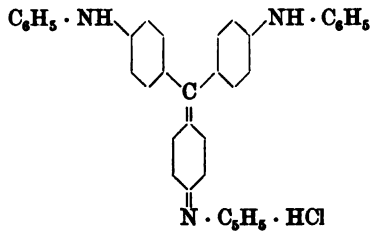
Jodgrün

Ammoniumgruppe auf den Farbenton ist eine sehr weitgehende (vgl. auch die entsprechende Ammoniumverbindung des Aminoazobenzols, S. 269). Es findet eine erhebliche Verschiebung des Farbentons, und zwar von Violett nach Grün statt. Die so erhaltenen Farbstoffe stehen also bezüglich ihres Absorptionsspektrums den Monoaminofuchsonimoniumsalzen nahe, oder mit anderen Worten, die Aminogruppe, deren Stickstoff durch die Anlagerung von Halogenalkyl fünfwertig wird, verliert bis zu einem gewissen Grade ihren auxochromen Charakter, sie wird sozusagen inaktiviert. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen spalten Methylgrün und Jodgrün das Halogenalkyl leicht wieder ab unter Regeneration der ursprünglichen violetten Farbstoffe.

Eine ähnliche Wirkung wie an tertiären Stickstoff angelagertes Halogenalkyl übt die Einführung eines Azylrestes in eine primäre Aminogruppe aus. Auch durch diesen Eingriff wird der Farbenton nach Grün verschoben, also die auxochrome Wirkung der Aminogruppe scheinbar aufgehoben, genau genommen allerdings nur insofern, als die Azylaminogruppe, $R \cdot CO \cdot NH$—, die gleiche Wirkung auszuüben scheint wie ein Atom Wasserstoff. Leider liegen genaue Untersuchungen über die theoretisch interessante Hauptfrage, inwieweit die Farbstärke durch auxochrome Gruppen sowie durch Anlagerung von Halogenalkyl und Einführung von Azylresten beeinflußt wird, nicht vor.

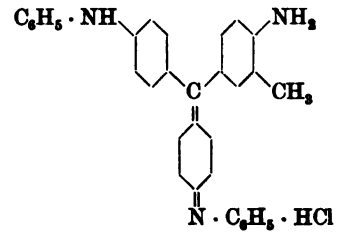
Eine ähnliche, jedoch noch viel ausgeprägtere Verschiebung des Farbentons nach Blau wird bewirkt, wenn man, an Stelle der Alkylgruppen, Arylreste in die Aminogruppen der Fuchsinfarbstoffe einführt. Diese schon in den ersten Zeiten der Fuchsinfabrikation technisch ausgeführte, außerordentlich wichtige Methode der Arylierung erfolgt bei höheren Temperaturen (etwa 180°) in Gegenwart von Benzoesäure oder (weniger gut) von Essigsäure ziemlich leicht. Parafuchsin liefert dabei ein Triphenylderivat, das sogenannte spritlösliche Lichtblau (1), das auch aus 1 Mol. Formaldehyd + 3 Mol. Diphenylamin durch teils reine, teils oxydative Kondensation erhalten werden kann (Diphenylaminblau). Zur Aminogruppe o-ständige Methylgruppen

(1)



Spritlösliches Lichtblau

(2)



Spritlösliches Anilinblau

scheinen die Arylierung erheblich zu hindern, so daß das gewöhnliche Fuchsin angeblich nur zwei Phenylgruppen aufnimmt (Spritblau oder spritlösliches Anilinblau) (2) und das Neufuchsin sich überhaupt nicht phenylieren läßt.

Das zum Zwecke der Phenylierung verwendete Anilin soll bei Herstellung der feinsten Marken völlig frei sein von den homologen Toluidinen und wird daher als Blauöl von dem toluidinhaltigen Rotöl, das für die Fuchsin- und Safraninsynthese Verwendung findet, unterschieden. Die arylierten Fuchsine sind, wie schon der Zusatz „spritlöslich" besagt, in der Regel in Wasser so schwer löslich, daß sie in dieser Form unmittelbar nur zum Färben von Lacken und dgl., dagegen nicht von Textilfasern geeignet sind; zu diesem Zwecke bedarf es einer vorgängigen Sulfonierung (siehe S. 291).

Unter den Triphenylmethanfarbstoffen kommt die weitaus größere technische Bedeutung denjenigen zu, welche als auxochrome Gruppen, und zwar in p-Stellung zum Methankohlenstoff, Amino- und substituierte Aminogruppen enthalten, während die entsprechenden Hydroxylverbindungen oder diejenigen Farbstoffe, in welchen Amino- und Hydroxylgruppen gleichzeitig enthalten sind, von gewissen Ausnahmen abgesehen (siehe unten), technisch von gänzlich untergeordneter Wichtigkeit sind. Es sei aber des theoretischen Interesses wegen hier noch die Synthese eines zur Klasse der Phthaleine gehörigen Oxyfuchsonfarbstoffes erwähnt, der durch Kondensation von 1 Mol. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol. Phenol erhalten wird, das sog. Phenolphthalein, das bekanntlich als Indikator bei der Titration von Säuren und

Basen vielfach angewendet wird und über dessen Konstitution bis in die letzte Zeit mehrfach Meinungsverschiedenheiten geherrscht haben. Baeyer nimmt, wie bereits auf S. 263 bemerkt, um einer Art Oszillation des Natriumatoms im Phenolnaphthalein-Natrium Rechnung zu tragen, für dieses Salz die auf S. 264 erwähnte Formel an.

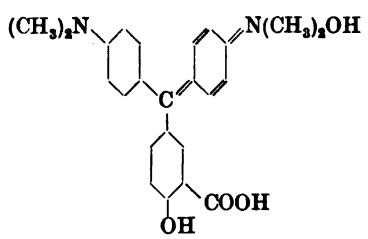
Von den Monoaminofuchsonimoniumchloriden besitzen einige, insbesondere die Alkyl- und Aralkylderivate, große Bedeutung als grüne Farbstoffe, so z. B. das Tetramethyl- und Tetraäthylderivat, die unter dem Namen Malachitgrün und Brillantgrün in den Handel kommen und die durch Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethyl- bzw. Diäthylanilin, z. B. gemäß folgendem Schema (1), und durch weitere

(1) $C_6H_5 \cdot CHO + 2C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH\langle \begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$

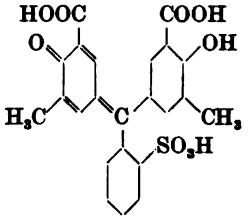
Oxydation der entsprechenden Leukofarbstoffe verhältnismäßig leicht zu erhalten sind. Die Kondensation wird durch Anwesenheit von Chlorzink oder Mineralsäuren begünstigt und verläuft wahrscheinlich über das Zwischenprodukt $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, das Dimethylaminobenzhydrol, das erst in zweiter Phase mit einem weiteren Molekül Dimethylanilin zum Leukofarbstoff zusammentritt.

Eine etwas größere technische Bedeutung haben, besonders in letzter Zeit, diejenigen Oxyfuchsonfarbstoffe erlangt, welche den Rest der Salizylsäure und ihrer Homologen 1-, 2- oder 3-mal enthalten und diesem Umstand den Charakter als Beizenfarbstoffe verdanken. Derartige Farbstoffe sind: das Chromviolett aus den Komponenten Tetramethyldiaminobenzhydrol und Salizylsäure (2), das Eriochromzyanin R aus Benzaldehyd-o-Sulfonsäure und 2 Mol.

(2)

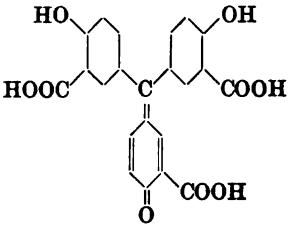


(3)



o-Kresotinsäure (3) und das ältere Chromviolett aus Formaldehyd und 3 Mol. Salizylsäure (4). Die Farblackbildung erfolgt in der Regel

(4)



nach dem Färben, und zwar durch Nachbehandlung der in Form der Leukoverbindung auf der Faser befindlichen Farbstoffe mit Bichromaten, wodurch die Überführung des Leukofarbstoffes in den eigentlichen Farbstoff und die Metallackbildung sozusagen in einer Operation erfolgt. Derartige beizenziehende Triphenylmethanfarbstoffe besitzen eine wesentlich größere Echtheit sowohl gegen Licht als auch gegen Wäsche usw. als die gewöhnlichen Triphenylmethanfarbstoffe.

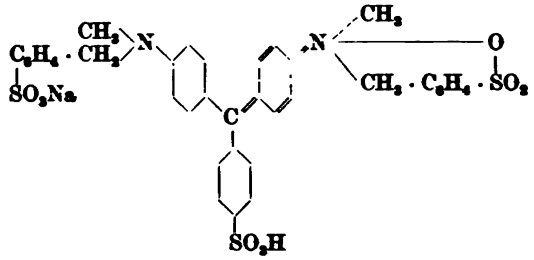
Was die Verwendung der letzteren im allgemeinen anlangt, so dienen sie zum Färben sowohl der tierischen als auch der pflanzlichen Faser, und zwar wird erstere direkt, letztere nur unter Vermittlung von Beizen angefärbt. Als Beize für derartige basische Farbstoffe, zu denen u. a. auch die Azin-, Oxazin- und Thiazinfarbstoffe gehören, dienen Gerbsäure bzw. gerbsaure Salze. Diese Beizen sind wohl zu unterscheiden von den Metalloxydbeizen (Cr_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3, CuO, SnO usw.), welch letztere normalerweise erheblich echtere Färbungen liefern als die Gerbsäure (vgl. S. 275). Die Anwendung der Gerbsäure als Beize beruht, wie schon erwähnt, auf der Tatsache, daß die Farbbasen der Triarylmethanreihe, mit Gerbsäure in einem gewissen Verhältnis zusammengebracht, schwer lösliche oder unlösliche Niederschläge bilden. Gerbsäure allein würde aber nicht imstande sein, einen einigermaßen echten Lack zu bilden, und man erzeugt infolgedessen in der Regel vor dem Färben ein gerbsaures Salz des Antimons, indem man die Pflanzenfaser zunächst mit Gerbsäure beizt und durch nachfolgende Behandlung mit einem Antimonsalz (Brechweinstein und gewisse andere Doppelsalze, z. B. der Flußsäure, Oxalsäure oder Milchsäure), das gerbsaure Antimon auf der Faser niederschlägt. Erst die so vorbehandelte Faser wird bei mäßigen Temperaturen mit dem Farbstoff gefärbt, so daß der entstandene Lack aus den drei Komponenten Farbbase, Gerbsäure und Antimonoxyd besteht.

Aber auch die Echtheit der mittels Triarylmethanfarbstoffen auf Wolle erzeugten Färbungen gegen Wasser und Seife genügt nur sehr bescheidenen Anforderungen. In vielen Fällen hat sich die Einführung einer Sulfogruppe für die Echtheit der Wollfärbungen als günstig erwiesen. Hierbei dient die Sulfogruppe nicht nur zur Löslichmachung des Farbstoffes oder zur Erhöhung der Alkaliechtheit (vgl. S. 279), sondern auch zur Vergrößerung der Affinität des Farbstoffes gegenüber der tierischen Faser. Gleichzeitig erlangen durch die Sulfonierung die vorher sog. basischen Triarylmethanfarbstoffe den Charakter von Säurefarbstoffen und werden daher auch nach den für diese Farbstoffe üblichen Methoden gefärbt. Man kann bei der Herstellung von sulfonierten Triarylmethanfarbstoffen auf zweierlei Weise verfahren: Entweder man sulfoniert den fertigen Farbstoff bzw. zweckmäßiger die ihm entsprechende Leukoverbindung, oder man baut den Farbstoff aus Komponenten auf, welche bereits Sulfogruppen enthalten (siehe oben Säureviolett 7 BN). In der Regel befinden sich die Sulfogruppen nicht in denjenigen aromatischen Resten, welche das Skelett

des Triarylmethanfarbstoffes ausmachen, sondern in den Aryl- bzw. Alkarylgruppen, welche die Wasserstoffe der Aminogruppen vertreten. Insbesondere ist die Benzylgruppe durch die leichte Sulfonierbarkeit ihres Benzolkernes ausgezeichnet, und insofern ist gerade diese Gruppe für die Herstellung von sulfonierten Triarylmethanfarbstoffen (Säurefarbstoffen) von technischer Bedeutung.

Die Sulfonsäuren der benzylierten Farbstoffe der Malachitgrünreihe erscheinen im Handel unter den verschiedenen Marken Säuregrün und Lichtgrün (auch Guineagrün, Nachtgrün, Patentgrün, Neptungrün, usw.). Die entsprechenden Farbstoffe aus der Reihe des Fuchsins bilden die wichtigen Säureviolettmarken. Als typische Beispiele aus den beiden Reihen seien angeführt das Säuregrün aus den Komponenten Benzaldehyd + 2 Mol. Methylbenzylanilin, nachträglich sulfoniert, von der Formel (1), und das Säure-

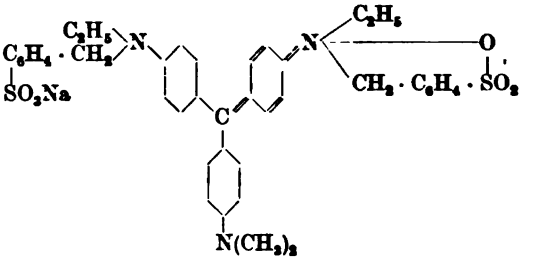
(1)



Säuregrün GB

violett 6 B aus den Komponenten p-Dimethylamino-Benzaldehyd + 2 Mol. Äthylbenzylanilinsulfonsäure von der Konstitution (2), wobei übrigens bei (2) dahingestellt bleiben muß, ob die chinoide

(2)



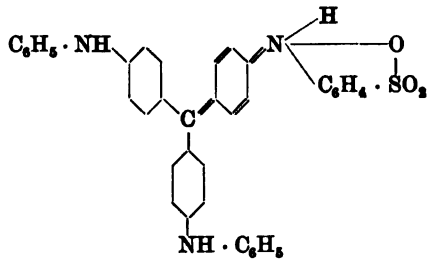
Säureviolett 6B

Konfiguration tatsächlich dem in der Formel bezeichneten Benzolkern zukommt. Vielleicht findet hier wie bei den meisten anderen Farbstoffen dieser Art eine Oszillation der Bindungen im Sinne Baeyers (siehe S. 264) statt.

Von großer technischer Bedeutung wegen ihres schönen und reinen blauen Farbentones sind die durch Sulfonierung der arylierten Fuchsine erhältlichen Farbstoffe, die unter der Bezeichnung Alkaliblau (weil sie aus schwach alkalischem Bade — farblos — auf Wolle ziehen und durch Nachbehandlung mit Säuren zu Blau ent-

wickelt werden können), Methylblau für Seide, Wasserblau und Baumwollblau zum Färben der tierischen und pflanzlichen Faser Verwendung finden, obwohl die Echtheiten, besonders gegen Licht und Wäsche, auf pflanzlicher Faser zu wünschen übriglassen. Die Alkaliblaumarken (1) stellen die Monosulfonsäuren des tripheny-

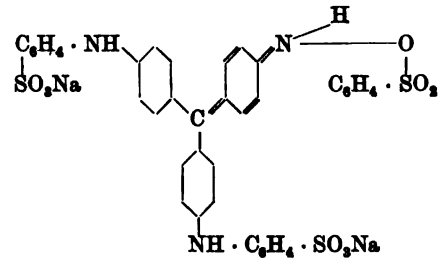
(1)



Alkaliblau

lierten Parafuchsins (und Fuchsins) dar, Methylblau für Seide ist ein Gemisch aus Mono- und Disulfonsäuren des Anilinblaus (siehe oben), während die verschiedenen Marken Wasserblau (2) und Baumwollblau zur Bezeichnung für Gemische aus Di- und Trisulfonsäuren dienen.

(2)

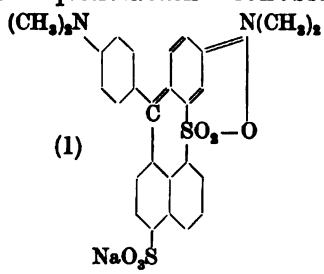


Wasserblau

Eine ganz andere Rolle spielen die beiden Sulfogruppen, wie schon auf S. 291 erwähnt, in dem wichtigen Säurefarbstoff Patentblau, dem Ca-Salz des der m-Oxytetramethyl-p-diaminotriphenylkarbinoldisulfonsäure entsprechenden Methylenchinonimins. Beide Sulfogruppen befinden sich in demselben Phenylreste, und zwar in o- und p-Stellung zum Methankohlenstoff. Dieser Umstand erklärt (siehe S. 279) die auffallende Erscheinung, daß auch die neutralen Salze des Patentblaues gefärbt sind und durch überschüssiges Alkali nicht entfärbt werden, während die gewöhnlichen Säurefarbstoffe der Triarylmethanklasse, bei welchen die Sulfogruppen entweder nicht in o-Stellung zum Methankohlenstoff stehen oder sich überhaupt nicht in einem der drei Arylreste des Triarylmethanskeletts befinden, unter der Einwirkung von Alkali leicht entfärbt werden, und zwar nicht nur in Lösung, sondern auch auf der Faser, was darauf schließen läßt, daß sie den Charakter chinoider Verbindungen einbüßen, indem sie in die entsprechenden Karbinolderivate übergehen.

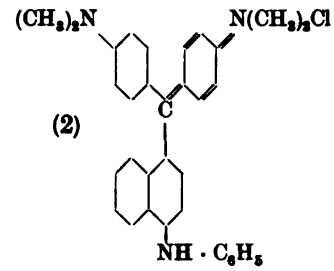
Wie schon einleitend bemerkt, finden auch Naphthalinkerne zum Aufbau der Triarylmethanfarbstoffe Verwendung, und zwar sowohl als Bestandteile des Triarylmethanskeletts wie auch als Substituenten des Wasserstoffs der Aminogruppen. Als Beispiele seien genannt das Naphthalingrün, ein Farbstoff vom Typus des Malachitgrüns, dargestellt durch Kondensation des Michlerschen Hydrols mit 1,5-Naphthalindisulfonsäure und nachfolgende Oxydation, entsprechend vielleicht der Konstitutionsformel (1), ferner das Viktoriablau B (2), das einerseits dem Methylviolett, anderseits dem spritlöslichen Lichtblau nahesteht und erhalten wird durch

(1)



Naphthalingrün

(2)



Viktorialblau B

Kondensation von Michlers Keton mit Phenyl-α-Naphthylamin. Ein sulfoniertes Tri-β-Naphthyl-Rosanilin ist das Brillantdianilblau 6 G oder Brillantreinblau 5 G, das Analogon des Wasserblau. Es findet wegen seines reinen Farbentones ebenso wie dieses zum Färben der Baumwolle Verwendung.

Zum Schluß sei noch einer eigenartigen Reaktion des Fuchsins und der ihm nahestehenden Farbstoffe gedacht, die zum Nachweis von Aldehyden vielfach benutzt wird: Fuchsin wird durch Schweflige Säure entfärbt und in dieser so entstehenden farblosen Lösung von Fuchsin-Schwefliger Säure wird durch Aldehyde wieder eine kräftige Färbung hervorgerufen unter gleichzeitiger Verschiebung des ursprünglichen Farbentons nach Violett hin, je nach der Art des Aldehydes. Diese Erscheinungen beruhen wohl auf folgendem: Durch die Einwirkung der Schwefligen Säure oder ihrer Salze auf Fuchsin entsteht vermutlich ein labiles Karbinolderivat (3), das nicht nur

$$(3)\quad HN = C_6H_4 = C\begin{matrix}/\\ \backslash\end{matrix} + H \cdot O \cdot SO_2H \;\rightarrow\; H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C\begin{matrix}/\\ \backslash\end{matrix} \cdot O \cdot SO_2H$$

$$(4)\quad \xrightarrow[+H_2O]{+CH_2O} H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C\begin{matrix}/\\ \backslash\end{matrix} - OH + CH_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown O \cdot SO_2H\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$HO_2S \cdot O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C\begin{matrix}\backslash\\ /\end{matrix} - OH$$

beim Erhitzen, sondern auch unter der Einwirkung eines Aldehydes die Schwefligsäurekomponente intermediär vom Methankohlenstoff abspaltet, um sie am Stickstoff der Aminogruppe, zusammen mit dem Aldehyd, wieder anzulagern (4), worauf alsdann, nach Wiederherstellung

der chinoiden Konfiguration (1), die Violettfärbung zum Vorschein kommt, bedingt durch eine Art Alkylierung, die durch den Aldehydrest bewirkt wird (vgl. den analogen Vorgang bei der Kondensation von Anthranilsäure mit Formaldehydbisulfit, S. (236f.).

$$\xrightarrow[-H_2O]{} \begin{matrix} CH_2 \cdot HN = C_6H_4 = C \\ | \qquad\quad | \\ O\text{—}SO_2 \end{matrix} \qquad (1)$$

Diphenylmethanfarbstoffe.

Sie stehen den Triarylmethanfarbstoffen an Bedeutung weit nach und haben ihre wichtigsten Vertreter in den sog. Auraminen, welche sich von dem Tetramethyl- und Tetraäthyldiaminobenzophenon dadurch ableiten, daß der Sauerstoff durch einen =NH- oder =N-Arylrest ersetzt ist. Dem entspricht auch die Art ihrer Entstehung, nämlich durch Kondensation von Ammoniak (bzw. Salmiak) oder aromatischen Aminen, wie z. B. Anilin, mit den eben genannten Benzophenonderivaten, z. B. (2). Als Kondensationsmittel wendet man Chlorzink an.

$$(2)\quad \begin{matrix}(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\\(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CO + H_2NH\cdot HCl \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\\(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C{=}NH\cdot HCl + H_2O$$

In dem eben genannten Verfahren läßt sich das Benzophenonderivat ersetzen durch das Tetramethyldiaminodiphenylmethan und Schwefel (3),

$$(3)\quad \begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH_2 + S_2 \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\\(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CS + H_2S\,,$$

welche bei gegenseitiger Einwirkung das entsprechende Thiobenzophenon liefern, das seinerseits mit Ammoniak und Aminen leicht unter Bildung der entsprechenden Auramine und unter gleichzeitiger Abspaltung von Schwefelwasserstoff reagiert.

Die Konstitution der Auramine hat mehrfach zu Meinungsverschiedenheiten Anlaß gegeben. Nach der obigen Formel wäre das Auramin ein Abkömmling des Benzophenonimins. Es dürfte aber richtiger sein, es als Methylenchinoniminderivat aufzufassen entsprechend der Formel (4), die am meisten Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die

$$(4)\quad \begin{matrix}Cl(CH_3)_2N{=}C_6H_4\\(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\text{—}NH_2$$

Auffassung dieser Farbstoffe, welche in ihnen Körper von chinoider Konstitution erblickt, schließt nicht aus, daß die ihnen zugrunde liegenden Farbbasen durch intramolekulare Wanderungen, analog wie bei den Fuchsinen, in Verbindungen von benzoidem Typus übergehen entsprechend der Formel:

$$\begin{matrix}Cl(CH_3)_2N{=}C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\text{—}NH_2 \xrightarrow[-NaCl]{+NaOH} \begin{matrix}HO(CH_3)_2N{=}C_6H_4\\(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{} \begin{matrix}(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\\(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C{=}NH$$

Ein Hauptfehler der Auramine ist ihre Empfindlichkeit gegen Säuren bei höheren Temperaturen, wodurch sehr leicht hydrolytische

Spaltungen in die beiden Komponenten Ammoniak bzw. Amin und das farblose Benzophenonderivat eintreten (1). Die Leukoauraminbase entspricht der Formel (2).

$$(1)\quad \begin{matrix} Cl(CH)_2N{=}C_6H_4 \\ (CH_3)_2{-}C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C{-}NH_2 + H_2O \rightarrow \begin{matrix} (CH_3)_2N{-}C_6H_4 \\ (CH_3)_2N{-}C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO + NH_4Cl$$

$$(2)\quad \begin{matrix} (CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot NH_2$$

b) Xanthenfarbstoffe.

Die Farbstoffe dieser Farbklasse leiten sich ab, wie schon der Name besagt, vom Xanthen (3), dem inneren Anhydrid oder Äther des o-Dioxydiphenylmethans (4). In naher, leicht ersichtlicher Be-

$$(3)\quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} O \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C_6H_4 \qquad (4)\quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} OHHO \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C_6H_4$$

ziehung zum Xanthen stehen das Xanthydrol (5) und das Xanthon (6). Ersteres liefert mit Salzsäure ein Xanthyliumchlorid,

$$(5)\quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} O \\ CHOH \end{matrix}\!>\!C_6H_4 \qquad (6)\quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} O \\ CO \end{matrix}\!>\!C_6H_4$$

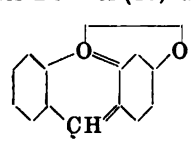
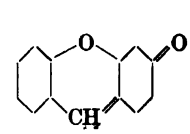
in welchem man das Chlor jedoch nicht an den Methankohlenstoff, sondern an den Sauerstoff gebunden glaubte, entsprechend der Formel (7).

$$(7)\quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} Cl \\ O \\ CH \end{matrix}\!>\!C_6H_4 \quad \text{und nicht} \quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} O \\ CHCl \end{matrix}\!>\!C_6H_4$$

Man kann das chinoide Xanthyliumchlorid als Chromogen der Xanthenfarbstoffe ansehen, welche sich von ihm ableiten durch Eintritt auxochromer Gruppen, und zwar vor allem in p-Stellung zu dem „mittleren" Kohlenstoff des dem Xanthen eigenen γ-Pyronringes (8).

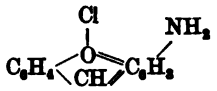
$$(8)\quad \begin{matrix} & O & \\ CH & & CH \\ \| & & \| \\ CH & & CH \\ & CO & \end{matrix} \qquad (9)\quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} Cl \\ O \\ CH \end{matrix}\!>\!C_6H_3\!-\!OH$$

Durch den Eintritt einer OH-Gruppe in das Xanthyliumchlorid, und zwar in p-Stellung zum mittleren Kohlenstoff, entsteht der Körper von der Konstitution (9), der unter Abspaltung von Salzsäure in eine Verbindung von der Formel (10) übergeht, welche als Formofluoron

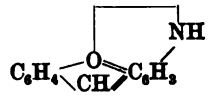
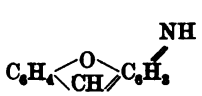
(10)  oder 

bezeichnet wird. Tritt eine zweite Hydroxylgruppe, und zwar gleichfalls in p-Stellung zum mittleren Kohlenstoff, ein, so entsteht das Oxyfluoron von der Formel (1). In analoger Weise erhält man durch Eintritt einer Aminogruppe das Aminoxanthyliumchlorid (2) bzw.

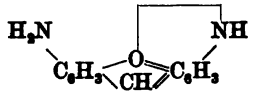
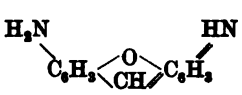
(1) oder

(2) 

nach Abspaltung von Salzsäure den Körper (3), das sog. Formofluorim, und durch Eintritt von zwei Aminogruppen das Aminoformo-

(3)  oder 

fluorim (4). Das Oxyformofluoron und das Aminoformofluorim stellen die beiden wichtigsten Typen der Xanthenfarbstoffe dar. Man

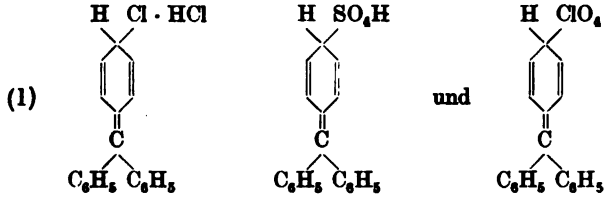
(4)  oder 

kann diese Verbindungen und ihre Derivate auch als p-Methylenchinonabkömmlinge auffassen, entsprechend den obigen Formeln mit p-chinoider Konfiguration.

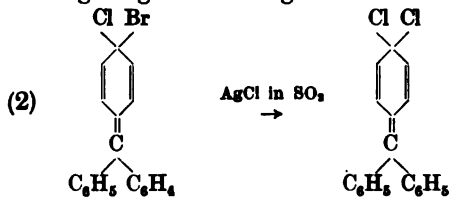
Wird der am „mittleren" Kohlenstoff befindliche Wasserstoff durch einen Arylrest ersetzt, so entstehen Farbstoffe, die den Triarylmethanfarbstoffen nahestehen, ihnen gegenüber aber durch das zum Methankohlenstoff o-ständige Sauerstoffatom, welches in 2 Arylreste eingreifend die Entstehung eines Pyronringes bedingt, ausgezeichnet sind. Dieses Atom Sauerstoff („Brückensauerstoff") ist auch für die färberischen Eigenschaften der Xanthenfarbstoffe von großer Bedeutung, insofern als es den Farbenton und die Echtheit in wesentlichem Maße beeinflußt.

Zu einer etwas abweichenden Auffassung über die Konstitution der hier genannten Verbindungen gelangte auf Grund seiner Versuche Gomberg. Er stellte zunächst fest, daß die aus dem Triphenylkarbinol entstehenden salzartigen Verbindungen (siehe unten) ganz analoge Eigenschaften aufweisen, obwohl ihnen der Brückensauerstoff der Xanthenderivate fehlt, so daß dessen Vierwertigkeit bei ihnen nicht in Betracht kommt. Den aus jenem Karbinol mit Salzsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure erhältlichen farbigen Körpern

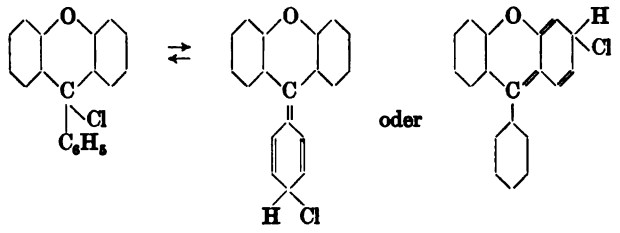
schreibt er die Konstitution (1) zu, unter Hinweis auf die leichte

(1) 

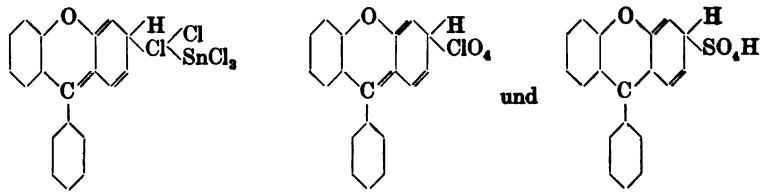
Ersetzbarkeit des Br durch Cl in dem p-Bromtriphenylmethylchlorid (2). Dementsprechend gelangt er zu folgenden Formeln für die Xanthen-

(2) 

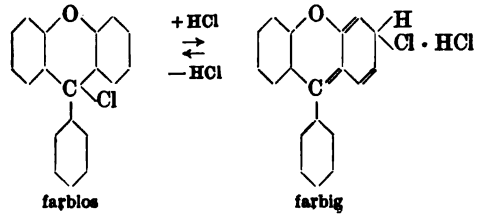
derivate (3), ferner (4). Das farblose Phenylxanthyliumchlorid geht durch nochmalige Addition von HCl über in das farbige chinoide

(3) 

benzoid chinoid

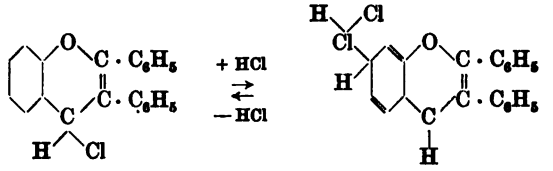
(4) 

Salz (5), wobei dem Sauerstoff des Pyronringes nach Gomberg die Wirkung zukommt, daß er die chinoide Bindung auf einen der mit ihm verbundenen aromatischen Kerne lenkt und vor allem auch die Beständigkeit der tautomeren farbigen Form erhöht. In noch

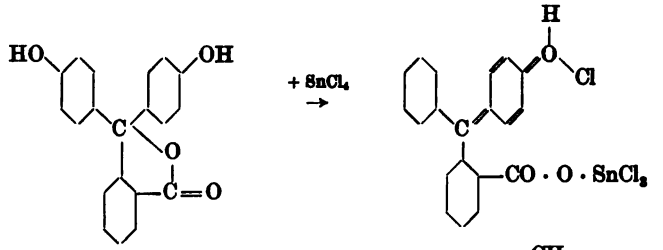
(5) 

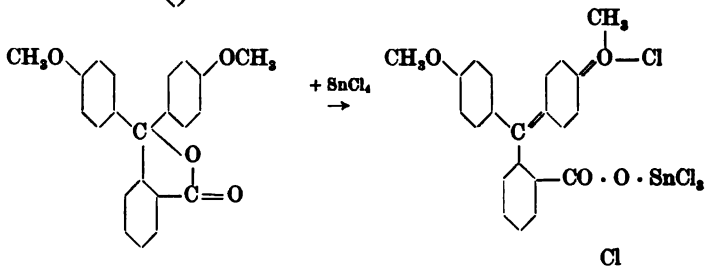
ausgeprägterem Maße tritt diese stabilisierende Wirkung bei dem „Brückenstickstoff" der Akridinabkömmlinge zutage (siehe S. 309).

Analog den Xanthenderivaten formuliert Gomberg die Benzopyrone, z. B. (1). Einer ähnlichen Auffassung hat sich auch Hantzsch

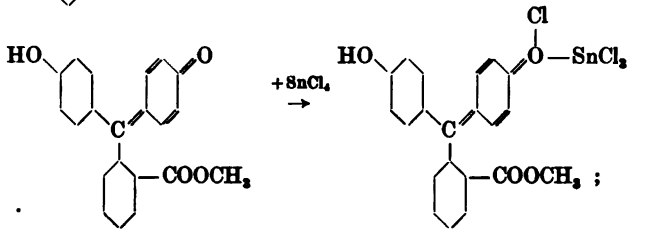
(1) 

bezüglich der Säuresalze der Phenolphthaleingruppe angeschlossen; er schreibt ihnen chinoide Konstitution zu entsprechend den Formeln:

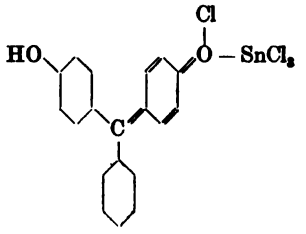




und

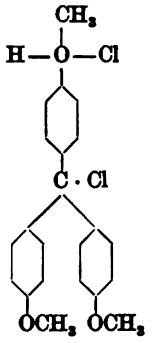


letztere Formel entspricht der des Chlorzinn-Benzaurins (2). Nach-

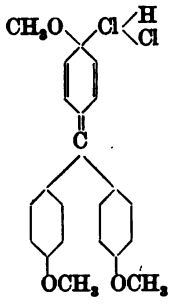
(2)  nach Hantzsch

träglich seien zum Vergleich hier angeführt die Formeln des Salzsäureanlagerungsproduktes aus dem Tri-p-Anisylmethylchlorid nach Baeyer und Villiger (1) und nach Gomberg (2).

(1)

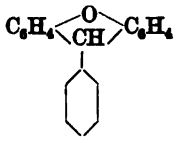


(2)



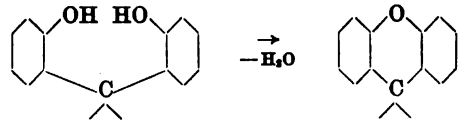
Was die Synthese der Xanthenfarbstoffe anlangt, so vollzieht sich dieselbe nach analogen Methoden, wie wir sie bereits bei den Triarylmethanfarbstoffen kennen gelernt haben. Ebensowenig wie man diese technisch in der Weise erzeugt, daß man vom Triphenylmethan selbst ausgeht und die erforderlichen Substituenten durch entsprechende Reaktionen in die Arylreste einführt, ebensowenig bildet auch das Xanthen oder Phenylxanthen (3) selbst das Ausgangsmaterial für die

(3)



Farbstoffe dieser Klasse. Man erzeugt vielmehr die Xanthenfarbstoffe, je nachdem ob sie sich vom Xanthen selbst oder von einem am „mittleren" Kohlenstoff arylierten Xanthen ableiten, aus 2 bzw. 3 aromatischen Komponenten, welche in der Regel so beschaffen sind, daß im Verlaufe der Kondensation der charakteristische Pyronring entsteht, und zwar wird dieses für den Pyronring charakteristische Sauerstoffatom geliefert von zwei o-ständigen Hydroxylgruppen durch ätherartige Anhydrisierung (4). Die charakteristische Stellung dieses Sauer-

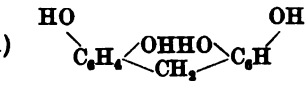
(4)

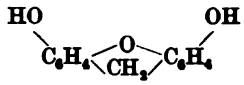


stoffatoms einerseits und die Stellung der beiden auxochromen Gruppen zum mittleren Kohlenstoff des Pyronringes andererseits bedingen die Anwendung solcher Arylverbindungen als Farbstoffkomponenten, welche 2 m-ständige auxochrome Gruppen, von denen eine eine Hydroxyl-

gruppe sein muß, enthalten, d. h. die Anwendung von Resorzin oder von m-Aminophenol und seinen Derivaten.

So läßt sich der einfachste Xanthenfarbstoff z. B. in der Weise gewinnen, daß man 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Resorzin kondensiert. Es entsteht hierbei als Zwischenphase das Tetraoxydiphenylmethan (1), das aber durch Wasserabspaltung leicht in das entsprechende Dioxyxanthen (2) übergeht. Dieses ist als Leukoverbindung des betreffenden Oxyfluorons anzusehen und auch tatsächlich durch Oxydation leicht in diesen Körper überführbar.

(1) 

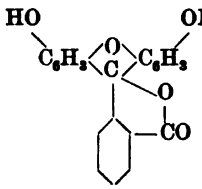
(2) 

Ganz analog diesem eben rein äußerlich skizzierten Vorgang gestaltet sich die Synthese der meisten symmetrischen Xanthenfarbstoffe: Kondensation einer den „mittleren" Kohlenstoff liefernden Komponente mit 2 Mol. einer in m-Stellung auxochrom disubstituierten aromatischen Komponente (vorwiegend Benzolderivate). Als erste Komponenten kommen hierbei ausschließlich Aldehyde und Karbonsäuren in Betracht, so daß entweder zunächst die Leukofarbstoffe oder unmittelbar die Farbstoffe selbst aus der Synthese hervorgehen, die hier fast ausschließlich den Charakter einer Kondensationssynthese annimmt, im Gegensatz zu den bei den Fuchsinfarbstoffen so bedeutsamen Oxydationssynthesen. Auch ist die Zahl der als erste Komponente dienenden Aldehyde und Karbonsäuren, sofern man sich auf die technisch wirklich wertvollen Farbstoffe dieser Klasse beschränkt, außerordentlich gering. In Betracht kommen als Aldehyde der Formaldehyd und der Benzaldehyd, als Karbonsäuren die Bernsteinsäure, in geringem Umfange die Benzoesäure, vor allem aber die Phthalsäure bzw. deren Anhydrid und einzelne ihrer Halogenderivate. Was die beiden anderen auxochrom disubstituierten Komponenten anlangt, so ist es nicht unbedingt erforderlich, daß die hierfür in Betracht kommenden Moleküle unter sich gleich sind. Sie können verschieden sein, sind es aber in der Regel nicht. Demgemäß vollzieht sich auch die Synthese vorwiegend in der Weise, daß man die erste, also die Aldehyd- oder Karbonsäurekomponente, die den „mittleren" Kohlenstoff liefert, unmittelbar auf die beiden anderen auxochrom disubstituierten Komponenten einwirken läßt. Sind diese beiden Komponenten unter sich verschieden, so wird sich die Synthese zweckmäßig so gestalten müssen, daß die Aldehyd- oder Karbonsäurekomponente, welche den mittleren Kohlenstoff liefert, zunächst mit der einen und danach mit der anderen in Reaktion gebracht wird (siehe S. 305).

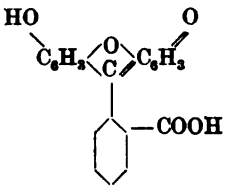
Die Abspaltung von Wasser aus den beiden o-ständigen Hydroxylgruppen tritt meist schon gleichzeitig mit der Kondensation ein. In vereinzelten Fällen gelingt es aber auch, das Zwischenprodukt vor der Ringschließung zu isolieren.

Unter den Oxyfluoronfarbstoffen sind die technisch wichtigsten diejenigen, welche entstehen durch Kondensation des Phthalsäureanhydrids bzw. der entsprechenden Halogenderivate mit 2 Mol. Resorzin. So bildet sich z. B. der Farbstoff aus 1 Mol. Phthalsäureanhydrid und 2 Mol. Resorzin sehr leicht schon durch bloßes Erhitzen der Komponenten auf höhere Temperatur, zweckmäßig unter Zusatz von Chlorzink als Kondensationsmittel. Dem entstehenden Farbstoff, dem Fluoreszein oder Uranin, wurde früher die Konstitution (1) zu-

(1)

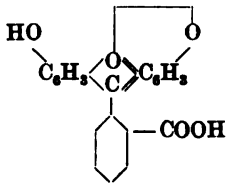


oder später auch



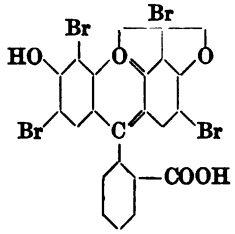
geschrieben. Die späteren Untersuchungen aber machten es wahrscheinlich, daß ihm eine dem Oxyfluoron entsprechende Formel zukommt, wonach der Farbstoff als o-Karbonsäure des Phenyloxyfluorons (2) anzusehen wäre. Der Farbstoff hat als solcher nur ge-

(2)

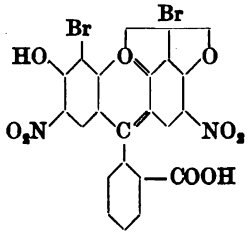


ringen Wert für die Färbereitechnik. Er ist, wie schon der Name andeutet, ausgezeichnet durch ein hervorragend starkes Fluoreszenzvermögen. Seine technische Bedeutung liegt in seiner Verwendung als Ausgangsmaterial für die Darstellung gewisser, durch ihren ausnehmend schönen und reinen Farbenton ausgezeichneter Halogenabkömmlinge. Die wichtigsten unter den Halogenabkömmlingen sind die folgenden:

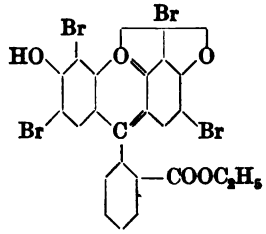
1. Die Eosine, d. h. die Tetrabrom- und Dibromdinitro-Fluoreszeine und ihre Ester, z. B.:



Eosin G

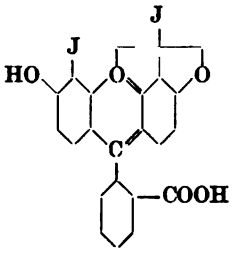


Eosin BN

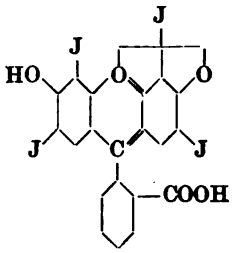


Eosin S

2. Die Erythrosine, d. h. die Di- und Tetrajod-Fluoreszeine:

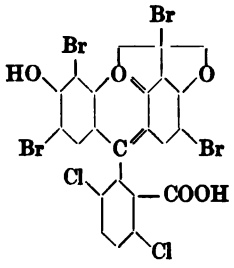


Erythrosin extra gelblich

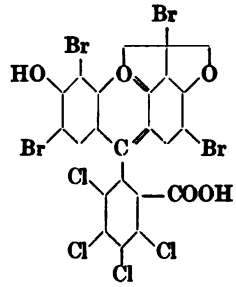


Erythrosin extra bläulich

3. Die Phloxine, d. h. die Di- und Tetrachlor-Tetrabrom-fluoreszeine:



Phloxin P



Phloxin N

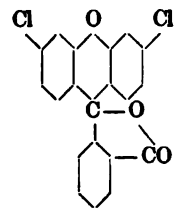
4. Die Cyanosine, d. h. die Methyl- oder Äthylester der Phloxine.

5. Die Rose-Bengale-Marken, d. h. die Di- und Tetrachlor-Tetrajod-Fluoreszeine, die analog den Phloxinen erhalten werden aus Di- und Tetrachlor-Phthalsäure durch Kondensation mit Resorzin und nachträgliche Halogenisierung.

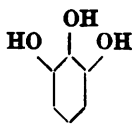
Bemerkenswert ist das Verhalten des Fluoreszeins gegenüber Phosphorchlorid (siehe S. 79f.), wodurch das sog. Fluoreszeinchlorid (1) entsteht, das als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Rhodaminfarbstoffe eine gewisse Bedeutung erlangt hat.

Unter den Oxyfluoronfarbstoffen sind noch das Gallein und das Cörulein von Wichtigkeit. Das Gallein, auch Alizarin- oder Anthrazenviolett genannt, wird erhalten durch Kondensation von 1 Mol.

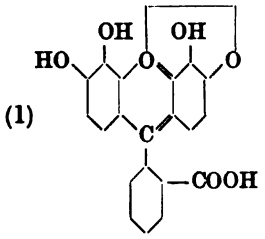
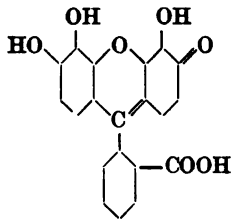
(1)



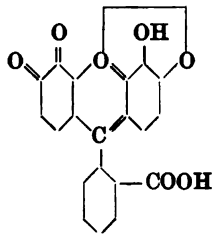
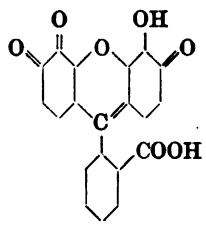
(2)



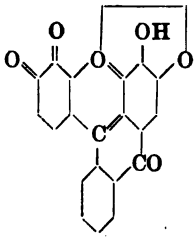
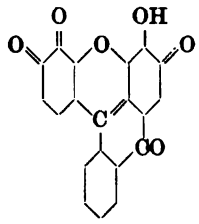
Phthalsäureanhydrd mit 2 Mol. Pyrogallol (2). Der zunächst entstehende Fluoronfarbstoff (1) scheint einer weiteren Oxydation zu unter-

(1)  oder 

liegen, so daß dem Gallein vielleicht die Konstitutionsformel (2) zukommt. Es ist ausgezeichnet durch die Fähigkeit, mit Metalloxyden beständige Lacke zu bilden, so daß es als Beizenfarbstoff, insbesondere für Baumwolle, Verwendung findet.

(2)  oder 

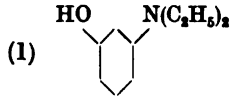
Sehr eigenartig ist die Veränderung, die es unter der Einwirkung starker Schwefelsäure bei höheren Temperaturen erleidet. Es greift die Karboxylgruppe des Phthalsäurerestes in den Benzolkern eines der beiden Pyrogallolreste ein, und es entsteht das Cörulein, ein Farbstoff, der gleichzeitig Xanthen- und Anthrazenfarbstoff ist, entsprechend der Konstitution (3). Das Cörulein ist ebenso wie das

(3)  oder 

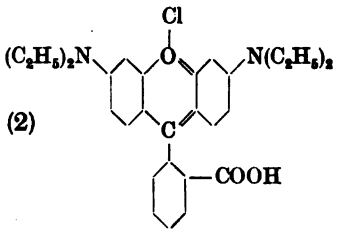
Gallein ein wertvoller Beizenfarbstoff für Wolle und Baumwolle, wird daher auch Alizarin- oder Anthrazengrün genannt und liefert insbesondere auf eisengebeizter Wolle ein schönes und echtes dunkles Grün.

Wichtiger als die Oxyfluoronfarbstoffe sind die Aminofluorimfarbstoffe. Die ersten Vertreter dieser durch ihren außerordentlich klaren, blaustichig roten Ton ausgezeichneten Gruppe waren die Rhodamine, welche in analoger Weise wie das Fluoreszein entstehen

durch Kondensation von 1 Mol. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol. eines m-Aminophenols bzw. der entsprechenden, am Stickstoff substituierten Alkylderivate. So erhält man schon durch bloßes Erhitzen auf ca. 180° ohne Anwendung eines Kondensationsmittels, aus 1 Mol. Phthalsäureanhydrid und 2 Mol. Diäthyl-m-Aminophenol (1) den Rhodamin B genannten Farbstoff von der Konstitution (2), also die o-Karbon-

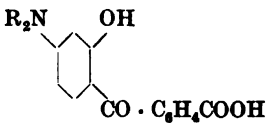


(1)

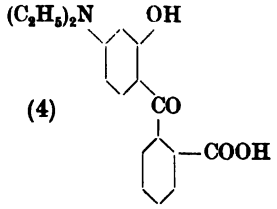


(2)

säure des Phenyltetraäthylaminofluorimhydrochlorids oder des Phenyltetraäthyldiaminoxanthyliumchlorids. Vereinigt man 1 Mol. Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol. Dialkyl-m-Aminophenol bei niedrigen Temperaturen, etwa 100°, so entstehen als technisch wichtige Zwischenprodukte die p-Dialkylamino-o-Oxybenzoylbenzoesäuren von der Konstitution (3), z. B. (4), die bei der weiteren Kondensation mit 1 Mol. Dialkyl-m-Amino-



(3)

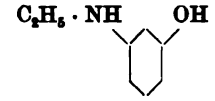


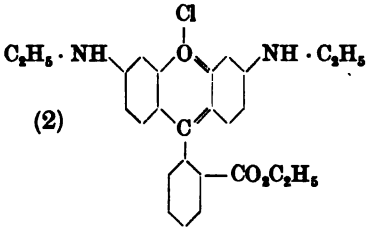
(4)

phenol das früher erwähnte symmetrisch gebaute Rhodamin B oder analoge Farbstoffe liefern, während bei der Verwendung von monoalkylsubstituierten oder unsubstituierten m-Amino-Phenolen und -Kresolen oder bei der Verwendung von Resorzin als dritter Komponente die sog. gemischten Rhodaminfarbstoffe bzw. Oxyfluorimfarbstoffe (die sog. Rhodine) erhalten werden, welch letztere jedoch an technischer Bedeutung den symmetrischen oder unsymmetrischen Aminofluorimfarbstoffen nachzustehen scheinen (vgl. auch die Fluoreszeinfarbstoffe auf S. 306).

Eine für ihre färberische Verwendung nicht unerhebliche Veränderung erfahren die mittels Phthalsäureanhydrid erhältlichen symmetrischen und gemischten Rhodaminfarbstoffe durch Esterifizierung der im Phthalsäurerest befindlichen Karboxylgruppe. Durch diese Esterifizierung wird der basische Charakter der Aminofluorimfarbstoffe erhöht, was auf die Löslichkeit in der Regel einen günstigen Einfluß ausübt. Dieses gilt insbesondere für den aus 1 Mol. Phthalsäureanhydrid und

2 Mol. Monoäthyl-m-Aminophenol (1) durch nachfolgende Veresterung erhältlichen Xanthenfarbstoff von der Konstitution (2), dem Rhodamin 6 G, das wegen seines wesentlich gelblicheren Tones gegenüber dem Rhodamin B große Bedeutung für die Färbereitechnik besitzt, das aber in der Form der freien Karbonsäure zu schwer löslich ist und erst durch die Esterifizierung der Karboxylgruppe einen genügen-

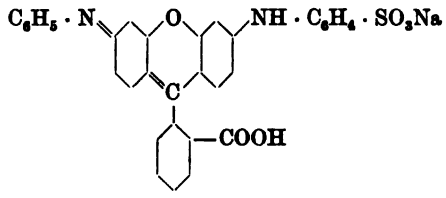
(1) 

(2) 

den Grad von Löslichkeit erlangt. Die durch nachträgliche Esterifizierung der Rhodamine erhältlichen Farbstoffe wurden früher als Anisoline bezeichnet, da man zunächst, in Unkenntnis der Konstitution der Rhodamine, von der irrtümlichen Annahme ausging, es fände nicht Veresterung der Karboxylgruppe statt, sondern eine Ätherbildung an den Hydroxylgruppen der m-Aminophenol-Komponenten, analog der Bildung von Anisol, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, aus Phenol.

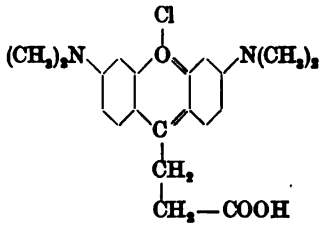
Wie schon oben bemerkt, lassen sich Rhodaminfarbstoffe auch aus Fluoreszeinchlorid erhalten. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, durch Zerlegung der Rhodaminsynthese in zwei Phasen auf einfache Weise zu gemischten Rhodaminen zu gelangen, wie sie andererseits auch aus den obenerwähnten p-Alkylamino-o-Oxybenzoylbenzoesäuren erhältlich sind.

Von besonderer Wichtigkeit sind unter den mittels Fluoreszeinchlorid erhältlichen Farbstoffen diejenigen, welche durch Kondensation mit aromatischen Aminen dargestellt werden können, und zwar deshalb, weil diese arylsubstituierten Rhodamine, durch Sulfonierung im Arylrest, sich in wertvolle Säurefarbstoffe überführen lassen. Derartige Farbstoffe sind z. B. die unter dem Sammelnamen Violamine zusammengefaßten Marken Echtsäureviolett und -blau, die erhalten werden durch Kondensation des Fluoreszeinchlorids und seiner Halogenderivate mit Anilin, o-Toluidin, Mesidin, p-Phenetidin usw. und nachfolgende Sulfonierung. Das Echtsäureviolett (Violamin) B entspricht z. B. der Formel (3) und eignet sich besonders als Säurefarbstoff zum Färben von Wolle und Seide.

(3) 

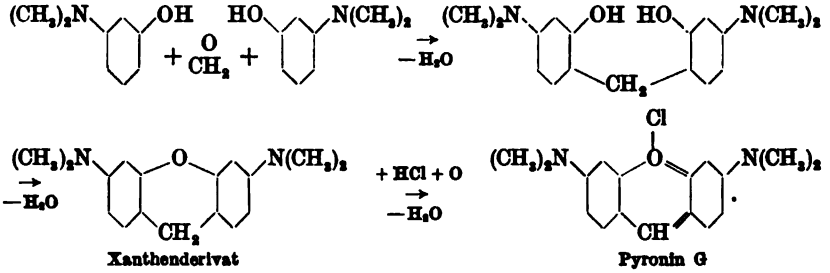
Verwendet man an Stelle des Phthalsäureanhydrids und seiner Abkömmlinge das Bernsteinsäureanhydrid, so erhält man z. B. mit Dimethyl-m-Aminophenol einen Aminofluorimfarbstoff von der Konstitution (1), der als Succineïn oder Bernsteinsäurerhodamin bezeichnet

(1)



wird und unter dem Namen Rhodmin S im Handel erscheint. Diese Succineïne stehen aber an technischer Bedeutung den Phthalsäurerhodaminen weit nach.

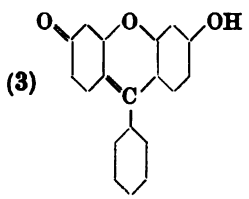
Nicht ohne technisches Interesse sind noch diejenigen einfachen Aminofluorimfarbstoffe, die erhalten werden durch Kondensation von 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. eines Dialkyl-m-Aminophenols zum Diarylmethanderivat, darauffolgende Ringschließung zum Xanthenderivat und schließliche Oxydation zum entsprechenden Xanthyliumchlorid. Man bezeichnet die Farbstoffe dieser Untergruppe als Pyronine. So erhält man z. B. das Pyronin G auf folgende Weise:



Xanthenderivat — Pyronin G

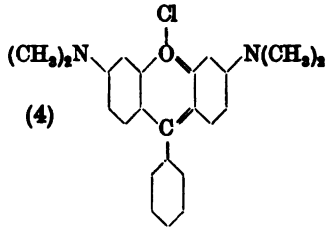
Bei der Kondensation von Benzaldehyd und seinen Derivaten (Sulfonsäuren) und nachfolgenden Oxydation oder bei der unmittelbaren Einwirkung von Benzotrichlorid auf Resorcin und m-Aminophenole entstehen die den Fluoreszeinen und Rhodaminen analogen Resorzin-Benzeine (3) und Rosamine (4), deren Bedeutung jedoch hinter derjenigen der Fluoreszeine und Rhodamine erheblich zurücktritt.

(3)



Resorzin-Benzein

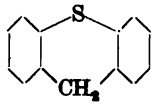
(4)

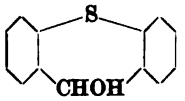


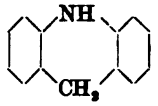
Rosamin

c) Akridin- (Pyridin- und Chinolin-) Farbstoffe.

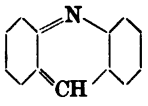
Ersetzt man in dem Xanthen den Sauerstoff durch Schwefel, so gelangt man zum Thioxanthen (1), dessen dem Xanthydrol entsprechende Oxydationsstufe (2) bisher aber als Chromogen für Farbstoffe keine Bedeutung erlangt hat. Anders ist es, wenn man das Sauerstoffatom durch die Gruppe NH ersetzt. Man gelangt alsdann zu dem sog.

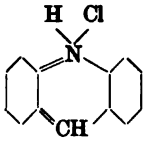
(1) 

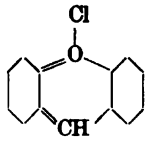
(2) 

(3) 

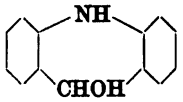
Dihydroakridin (3), das durch Oxydation leicht in das Akridin (4) selbst übergeht, dessen Chlorhydrat (5) dem Xanthyliumchlorid (6) entspricht. Akridin selbst ist ein Chromogen, das durch den Eintritt auxochromer Gruppen, insbesondere in o- und p-Stellung zum „mittleren" Kohlenstoff Farbstoffnatur annimmt (siehe unten).

(4) 

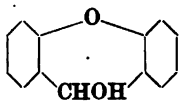
(5) 

(6) 

Über die Konstitution der sich vom Akridol (7), dem Analogon des Xanthydrols (8), ableitenden Verbindungen hat Gomberg gleichfalls eine von der bisherigen Auffassung abweichende Meinung ge-

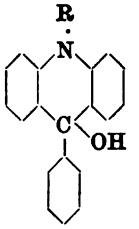
(7) 

Akridol

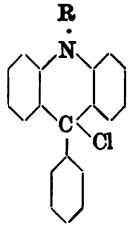
(8) 

Xanthydrol

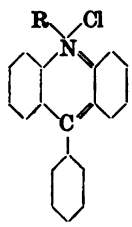
äußert. Den Übergang z. B. des Phenylacridols (9) in das salzsaure Salz (11) formuliert Gomberg nicht entsprechend der bisherigen Anschauung, etwa (9) → (10) → (11), sondern er hat festgestellt, daß unter eigneten Bedingungen, ebenso wie beim Xanthyliumchlorid (siehe S. 298), 1 Mol. Salzsäure mehr addiert wird, und er schreibt daher dem

(9) 

+ HCl →

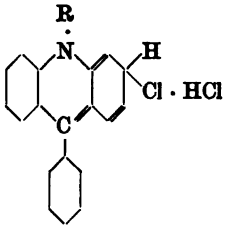
(10) 

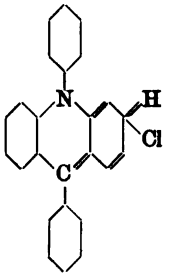
→

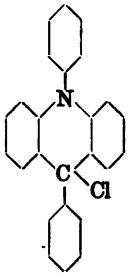
(11) 

Additionsprodukt, unter Ablehnung der 5-Wertigkeit des Brückenstickstoffs, die Formel (1) zu.

Bemerkenswert ist hierbei, daß das Akridiniumchlorid (2), trotz Entfernung des 2. Mol. Salzsäure, beständig ist, d. h. sich nicht in die isomere benzoide und daher farblose Verbindung (3) umlagert. Gomberg führt diese Erscheinung auf die stabilisierende Wirkung des Brückenstickstoffs zurück, die der des Brückensauerstoffs in den Xanthenabkömmlingen überlegen sei. Eine endgültige Entschei-

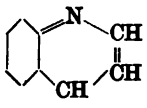
(1) 

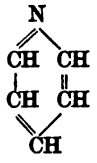
(2) 

(3) 

dung über diese jetzt noch strittigen Konstitutionsfragen muß der Zukunft vorbehalten bleiben, und in diesem Sinne kommt auch der bei der Formulierung der Akridinfarbstoffe benutzten Auffassung von der 5-Wertigkeit des Brückenstickstoffs, ebensowenig wie der Annahme des vierwertigen Brückensauerstoffs bei den Xanthenfarbstoffen, eine abschließende Bedeutung nicht zu.

Dem Akridin nahe stehen das Chinolin (4) und Pyridin (5), welche als Chromogene erheblich schwächer sind als das Akridin, aber dennoch in einzelnen Fällen ihre Chromogennatur deutlich erkennen lassen.

(4) 

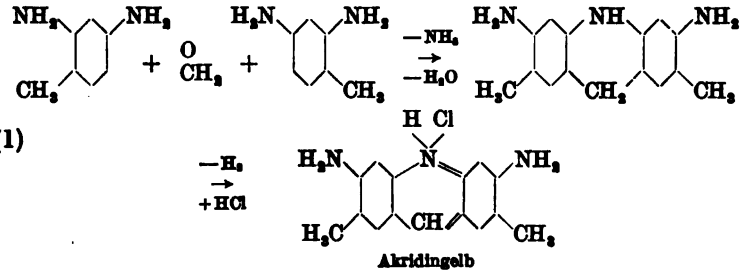
(5) 

Was die Synthese der Akridinfarbstoffe anlangt, so geht man nicht vom Akridin selbst aus, welches ja, wenn auch nicht eben in reichlicher Menge, im Teer enthalten ist, sondern man verfährt in analoger Weise wie bei der Darstellung der Xanthenderivate, indem man zum Aufbau der Farbstoffe solche Komponenten verwendet, welche den mittleren Pyridinkern, analog dem Pyronring, erst im Verlauf der Synthese entstehen lassen. Ähnlich wie man Xanthenfarbstoffe in der Weise erzeugt, daß man Resorzin oder m-Aminophenol und ihre Abkömmlinge als zweite und dritte Komponenten verwendet, so gelangt man zu Akridinfarbstoffen durch Verwendung von m-Diaminen und ihren Derivaten. Als erste Komponente verwendet man gleichfalls in ähnlicher Weise wie bei den Xanthenfarbstoffen Aldehyde und Karbonsäuren und gelangt auf diese Weise, falls man Aldehyde verwendet,

zu Leukoverbindungen der entsprechenden Akridinfarbstoffe, die aber außerordentlich leicht sich zu den eigentlichen Farbstoffen oxydieren, welch letztere man unmittelbar erhält, falls man Karbonsäuren als erste Komponenten verwendet.

Als Aldehyde sind verwendet worden Formaldehyd und Benzaldehyd, als Karbonsäure die Phthalsäure bzw. deren Anhydrid. So entsteht aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. m-Toluylendiamin das Akridingelb gemäß dem Schema (1), wobei es unsicher

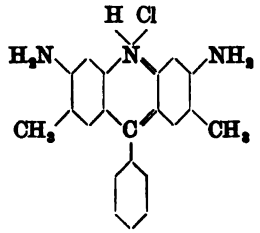
(1)



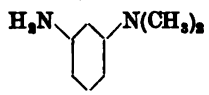
Akridingelb

ist, ob die Salzsäure des Farbstoffes tatsächlich vom mittleren Stickstoff oder von einer der beiden primären Aminogruppen gebunden ist. In analoger Weise entsteht aus Benzaldehyd und 2 Mol. m-Toluylendiamin das Benzoflavin (2). Verwendet man an Stelle des m-Toluylendiamins das m-Amino-Dimethylanilin (3), so erhält man durch

(2)



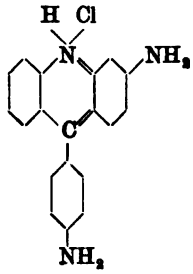
(3)



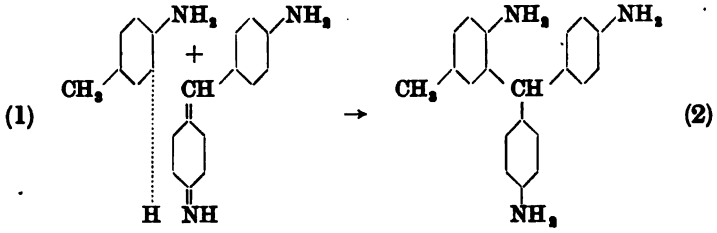
Kondensation mit Form- und Benzaldehyd die analogen Farbstoffe Akridinorange NO und R. Von Interesse sind noch einige weitere Akridinfarbstoffe, welche auf einem etwas abweichenden Wege entstehen.

Zunächst ist hier zu erwähnen das Phosphin (4), welches als Nebenprodukt bei der Fuchsindarstellung entsteht und insbeson-

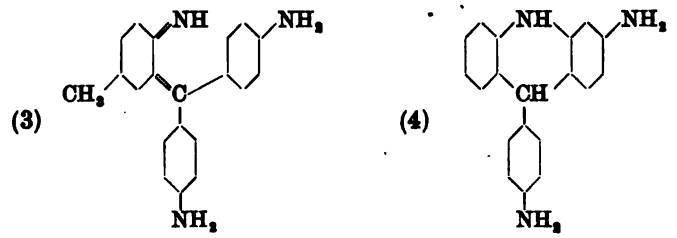
(4)



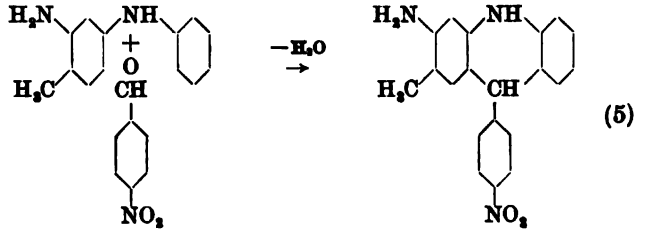
dere für die Lederfärberei große Bedeutung hat. Seine Konstitution entspricht der Formel (4) auf S. 310 bzw. der eines p-Methylenchinonimins, und man kann wohl annehmen, daß seine Entstehung bei der Fuchsinschmelze darauf zurückzuführen ist, daß das oxydierte Diaminodiphenylmethan (1) oder sein Homologes in der Weise mit 1 Mol. Anilin (oder wahrscheinlich wohl p-Toluidin) reagiert, daß der Eingriff des Methankohlenstoffes sich nicht, wie dies für die Entstehung von Fuchsin erforderlich wäre, in p- sondern in o-Stellung vollzieht. Es entsteht demgemäß zunächst ein Mono-o-di-p-Aminotriphenylmethanderivat (2). Bei weiterer Oxydation entsteht alsdann, wahr-



scheinlich über einen o-methylenchinoniminartigen Körper von der Konstitution (3), der sich zu einem Leukokörper von der Konstitution (4) durch intramolekulare Addition umlagert, das Akridinderivat, und zwar zunächst das Diaminophenyldihydroakridin (4) und aus diesem schließlich durch weitere Oxydation der Farbstoff, das

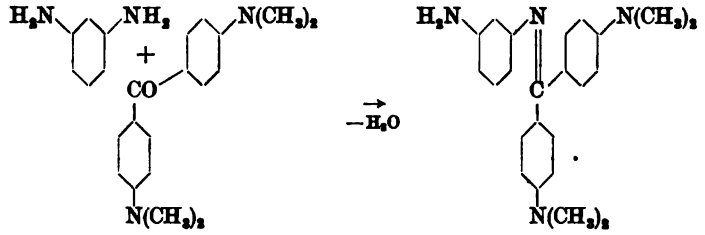


Phosphin. Auf synthetischem Wege kann Phosphin erhalten werden durch Kondensation von 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd mit 1 Mol. m-Aminophenyltolylamin. Hierbei entsteht zunächst ein Nitroaminohydroakridin (5), das sich durch Reduktion der Nitrogruppe und nachfolgende Oxydation leicht in den Farbstoff überführen läßt.

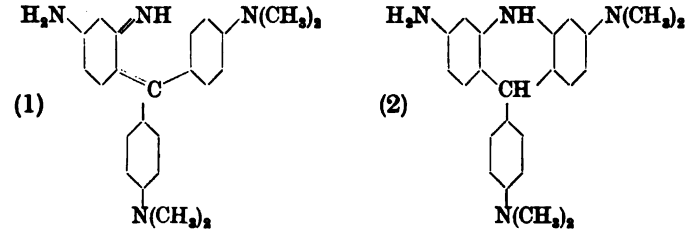


Selbstverständlich kann an Stelle von p-Nitrobenzaldehyd auch p-Aminobenzaldehyd Anwendung finden, wodurch unmittelbar der Leukofarbstoff erhalten wird.

Analog der Entstehung des Phosphins in der Fuchsinschmelze gestaltet sich die Synthese einiger für die Lederfärberei gleichfalls wichtiger Farbstoffe, der Rheonine. Kondensiert man 1 Mol. eines Tetraalkyldiaminobenzophenons mit 1 Mol. eines m-Diamins, so entsteht zunächst ein den Auraminen nahestehender Farbstoff:

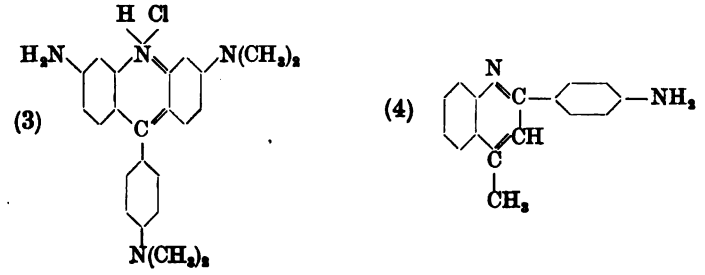


Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt eine Umlagerung ein, und es entsteht durch den Eingriff des Methankohlenstoffes in o-Stellung zur einen und in p-Stellung zur anderen Aminogruppe des m-Diamins ein asymmetrischer Tetraalkyltetraaminotriphenylmethanfarbstoff (1), der sich zunächst umlagert in einen Leukoakridinfarbstoff (2) und der

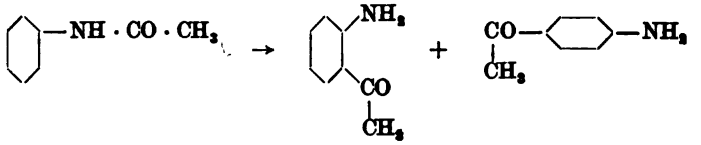


bei weiterer Oxydation in den Akridinfarbstoff (3) selbst übergeht. Die Rheonine sind daher, im Gegensatz zum Phosphin, Triaminoderivate eines Mesophenylakridins.

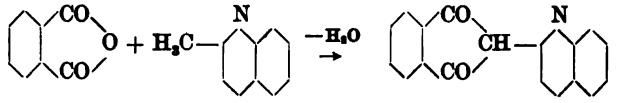
Von nur theoretischer Bedeutung ist ein Farbstoff, der beim Erhitzen von Azetanilid mit Chlorzink auf höhere Temperaturen entsteht, das sog. Flavanilin von der Konstitution (4).



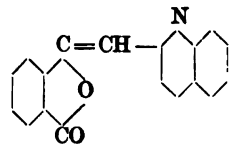
Das Flavanilin ist anzusehen als ein p-Amino-2-phenyl-4-methylchinolin und bietet insofern Interesse, als in ihm die Natur des Chinolins als Chromogen deutlich hervortritt. Was die Entstehung des Farbstoffes anlangt, so darf man annehmen, daß beim Erhitzen des Azetanilids auf höhere Temperatur in Gegenwart von Chlorzink eine Umlagerung eintritt, d. h. eine Wanderung der Azetylgruppe zum Teil in o-, zum Teil in p-Stellung zur Aminogruppe (1). Die so entstehenden beiden isomeren Aminoazetophenone treten alsdann unter der weiteren Einwirkung des Chlorzinks im molekularen Verhältnis 1 : 1 unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in leicht ersichtlicher Weise zum Chinolinfarbstoff zusammen.

(1) 

Von theoretischem und gleichzeitig praktischem Interesse ist das Chinolingelb. Dieser Farbstoff entsteht durch die Kondensation von 1 Mol. Phthalsäureanhydrid und 1 Mol. α-Methylchinolin (Chinaldin) in Gegenwart von Chlorzink. Die Kondensation verläuft entsprechend dem Schema (2), führt also zu einem Indenderivat, dem β-Chinolyl-α,γ-Indandion, d. h. zu einem Indandion, in dem der Wasserstoff in der β-Stellung des Indenringes durch den Chinolylrest ersetzt ist.

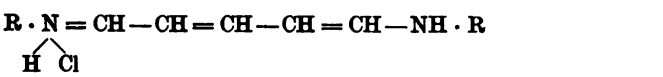
(2) 

Das α,γ-Indandion ist schon an sich gelb gefärbt; jedoch wird durch den Eintritt des Chinolinrestes die Farbkraft des Indandions wesentlich erhöht, so daß das Chinolingelb in Form seiner Sulfonsäure, Chinolingelb S, in die es durch Sulfonierung leicht übergeführt werden kann, technische Verwendung findet, obwohl seine allgemeinere Anwendung, trotz des schönen und reinen grünstichigen Farbentones auf ungebeizter Wolle, an dem hohen Preise dieses Farbstoffes scheitert. Nachdem die Konstitution des Chinolingelbs längere Zeit ungewiß war, ist sie durch neuere Untersuchungen von Eibner mit Sicherheit festgestellt worden, und es hat sich gezeigt, daß neben dem Chinolingelb noch ein isomerer laktonartiger Körper von der Konstitution (3) entsteht, der aber durch Behandlung mit Natriumäthylat sich leicht in Chinolingelb überführen läßt. Ähnliche Farbstoffe wie mit

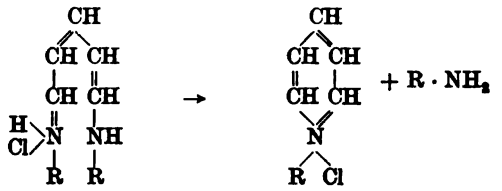
(3) 

Chinaldin liefert Phthalsäureanhydrid mit α-Methylpyridin oder Pikolin (Pyrophthalone). Jedoch haben diese Farbstoffe bisher technische Verwendung nicht erlangt.

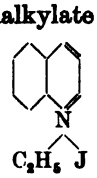
Das gleiche gilt von einer Gruppe von Farbstoffen, die man als Pyridinfarbstoffe im weiteren Sinne bezeichnen kann, weil sie unter Verwendung von Pyridin als Ausgangsmaterial erhalten werden können, die aber eigentliche Pyridinfarbstoffe deshalb nicht sind, weil bei der Farbstoffbildung eine Aufspaltung des Pyridinringes stattfindet, wobei der Pyridinstickstoff in Form von Ammoniak oder eines Ammoniakderivates entfernt wird. Ihre Konstitution entspricht bei Verwendung von 1 Mol. Pyridin und 2 Mol. eines primären Amins, $R \cdot NH_2$, der Formel (1), worin R einen aromatischen Rest bedeutet.

(1) 

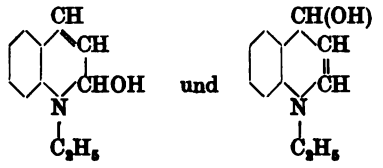
Technisch sind sie trotz des schönen Farbentones einiger Vertreter dieser Gruppe ohne Bedeutung wegen ihrer großen Unbeständigkeit gegen Säuren, derart, daß sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, ja sogar während der Operation des Färbens bereits eine sehr rasche Zersetzung erfahren, wobei sich unter Entstehung von Pyridiniumverbindungen der Pyridinring wieder schließt (2).

(2) 

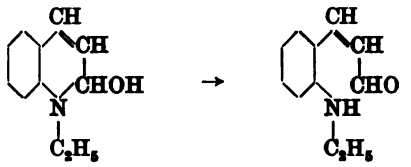
Nahe verwandt, wenn auch mehr aus theoretischen Gründen, mit den erwähnten Pyridinfarbstoffen ist eine Klasse von Farbstoffen, die zwar nicht in der Färberei, wohl aber in der Photographie für die Zwecke der Sensibilisierung in beschränktem Maße Anwendung finden, und die man unter dem Namen Cyanine zusammenfaßt. Hierher gehören auch das Orthochrom T, das Pinachrom und Pinaverdol. Sie entstehen bei der Einwirkung von bestimmten Mengen Ätzalkali auf die Halogenalkylate der Chinolin- und Isochinolinbasen. Die Halogenalkylate der Chinolinbasen, z. B. (3), gehen unter der Einwirkung von Alkali über in Pseudoammoniumbasen, deren Natur nicht in allen Fällen mit Sicherheit festgestellt ist, die aber durch Einwirkung von Säuren wieder in die Halogenalkylate umgewandelt werden können.

(3) 

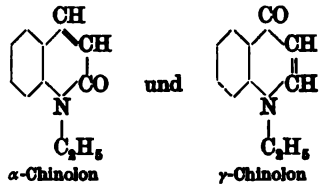
Nach neueren Untersuchungen ist anzunehmen, daß sie als α- bzw. γ-Oxydihydro-N-Alkylchinoline aufzufassen sind, entsprechend den Formeln (1). In einzelnen Fällen reagieren die α-Oxydihydrobasen

(1) 

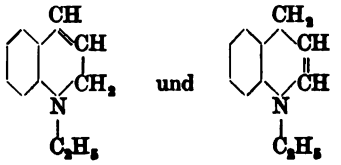
wie Aldehyde, erleiden also offenbar unter Aufsprengung des Pyridinringes, eine Umlagerung in Aldehydamine (2). Durch Oxydation,

(2) 

z. B. mittels Ferrizyankalium, gehen die Oxydihydrobasen in α- bzw. γ-Chinolone (3) über. Diese Chinolone entstehen aus den Oxydihydrobasen auch ohne Oxydationsmittel unter der Einwirkung des Alkalis, aber unter gleichzeitiger Reduktion eines Teiles der Pseudo-

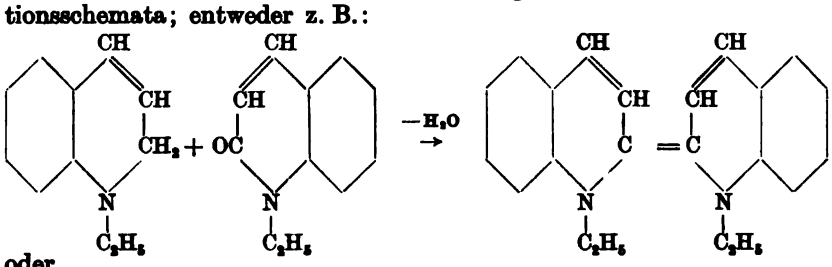
(3) 

ammonium- oder Karbinolbase zum entsprechenden Dihydro- und Tetrahydrochinolin, z. B. (4). Im Anschluß hieran findet nun weiterhin zwischen der hydrierten Chinolinbase und dem Chinolon unter Farbstoffbildung eine Kondensation statt, die auch, entsprechend der Auf-

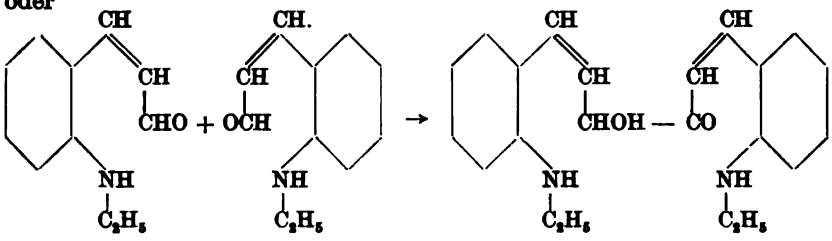
(4) 

fassung der Pseudobasen als Aldehyde, als auf einer Art Benzoinkondensation beruhend angesehen werden kann. Unter Abspaltung von Wasser und Ringschließung vollzöge sich alsdann der weitere Übergang

der Benzoinbasen in die Farbstoffe. Es ergeben sich daraus 2 Reaktionsschemata; entweder z. B.:

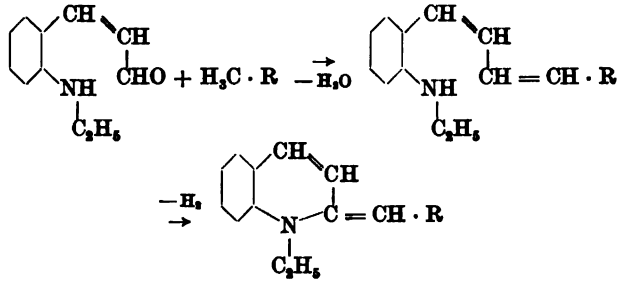


oder



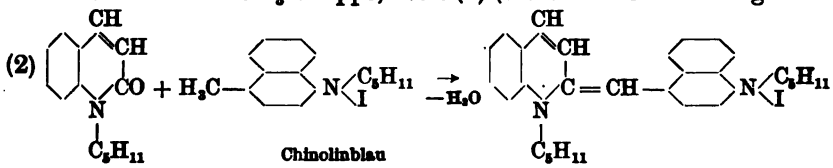
Von besonderer Wichtigkeit ist ferner das Verhalten der oben genannten Aldehydaminbasen gegenüber Verbindungen, die eine reaktionsfähige Methyl- oder Methylengruppe enthalten. Aus den primären Produkten der Kondensation, die sich in üblicher Weise unter Abspaltung von Wasser vollzieht, entstehen dann vielfach durch weiteren Austritt von 2 Atomen Wasserstoff, der im allgemeinen sehr leicht erfolgt, unter gleichzeitiger Ringschließung die Cyaninfarbstoffe (1). Je nach

(1)



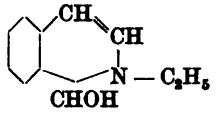
ihrer speziellen Konstitution unterscheidet man Cyanine und Isocyanine auf der einen Seite und Apocyanine, mit der Untergruppe Erythro- und Xantho-Apocyanine, auf der anderen Seite. Die Cyanine und Isocyanine entstehen durch Kondensation zwischen einer CO- und einer CH_3-Gruppe, z. B. (2) (die beiden Chinolinringe sind

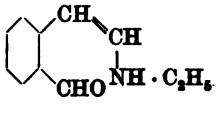
(2)



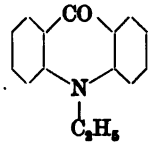
Chinolinblau

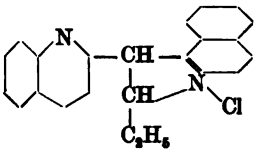
also durch = CH — miteinander verbunden), die Apozyanine in der oben geschilderten Weise durch Kondensation einer CO-Gruppe mit einer ringförmig gebundenen CH_2-Gruppe. Bei dieser unmittelbaren Verknüpfung zweier Kerne sind ebenso wie bei einer mittelbaren, durch =CH—, verschiedene Kombinationen möglich, je nach der Stellung (o- oder p-), die die verknüpfenden Kohlenstoffatome zum Stickstoff einnehmen, ein Umstand, der auch für die Unterscheidung zwischen Cyaninen- und Isocyaninen bestimmend ist. Die Verhältnisse liegen hier sehr ähnlich, wie bei den indigoiden Farbstoffen, zu denen die Apocyanine theoretisch, nicht technisch, in naher Beziehung stehen, weshalb auch diese Farbstoffgruppe eine etwas ausführlichere Besprechung an dieser Stelle gefunden hat. Ähnlich dem Chinolin verhalten sich das Isochinolin und dessen Halogenalkylate. Auch hier entstehen Pseudobasen vom Karbinoltypus (1) und die isomeren Aldehydaminbasen mit offener Kette (2), die bei der Kondensation mit

(1) 

(2) 

reaktionsfähigen Methyl- und Methylengruppen analoge Farbstoffe liefern wie die sich vom Chinolin ableitenden Aldehydamine. Ist die α-Stellung der Chinolinbasen substituiert, z. B. durch CH_3, so entstehen statt der α- die schon oben erwähnten γ-Chinolone. Das gleiche gilt vom Akridin, das infolge der besetzten α- und β-Stellungen nur γ-Akridone (3) zu liefern vermag. Den Zyaninen steht vielleicht ein Farbstoff nahe, der gleichfalls zum Sensibilisieren photographischer Platten Anwendung findet und aus einem Gemisch von Chinaldin und Isochinolin erhalten wird, jedoch durch die Einwirkung von Benzotrichlorid in Gegenwart von Chlorzink. Man schreibt diesem Chinolin- oder Isochinolinrot die Konstitution (4) zu. Azalin ist eine Mischung aus Chinolinrot und dem Cyanin Chinolinblau.

(3) 

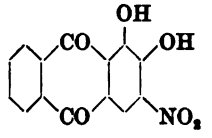
(4) 

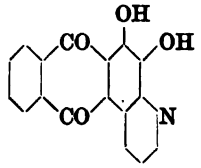
Auch das Pyridin und seine Homologen zeigen ein den Chinolin- und Isochinolinbasen ähnliches Verhalten. Doch sind die hierbei entstehenden Produkte bisher nur wenig erforscht. Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution siehe Näheres auf S. 267.

d) Beizenfarbstoffe und Säurefarbstoffe des Anthrachinons und Benzochinons.

Die Farbstoffe dieser Klasse sind von außerordentlich großer technischer Bedeutung, und zwar liegt diese vor allem in ihren durchwegs vorzüglichen Echtheitseigenschaften. Mit wenigen Ausnahmen leiten

Alizarinorange (1), welches seinerseits zur Auffindung des Alizarinblaus und weiterhin der Skraupschen Chinolinsynthese Veranlassung gab. Prud'homme fand nämlich, daß 3-Nitroalizarin unter der Einwirkung von Glyzerin und konzentrierter Schwefelsäure in einen wertvollen blauen Farbstoff, das Alizarinblau, übergeht, dessen Konstitution zunächst völlig dunkel blieb. Erst Gräbe und seinen Mitarbeitern gelang es, die Konstitution des Reaktionsproduktes als eines Chinolinabkömmlings (2) aufzuklären, während H. Brunck die wertvollen

(1) 

(2) 

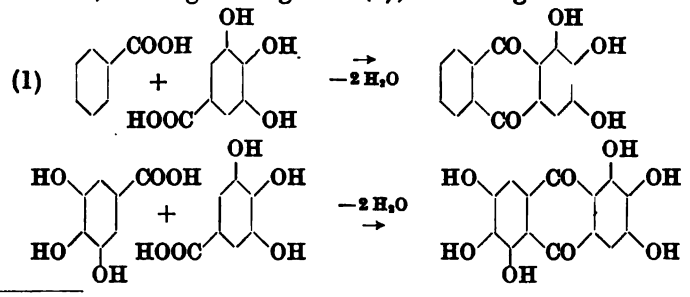
färberischen Eigenschaften des Chromlacks erkannte. Skraup war es dann, der bei weiterer Verfolgung der Gräbeschen Untersuchungen feststellte, daß es sich um eine Methode von sehr weitgehender Anwendbarkeit handle, die gestattet, aus aromatischen Aminen, Glyzerin und Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxydationsmittels, als welches Nitroverbindungen und Arsensäure dienen können, eine beliebig große Zahl von Chinolinderivaten herzustellen.

Eine weitere sehr wichtige Entdeckung machte R. Bohn, als er das Alizarinblau der Einwirkung von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure unterwarf. Hierbei entstanden Farbstoffe, die, abgesehen von einer Sulfogruppe, durch einen höheren Gehalt an Sauerstoff in Form von Hydroxylgruppen ausgezeichnet waren: das Alizarinblaugrün, das Alizaringrün und das Alizarinindigblau. Der Mechanismus dieser Reaktionen blieb zunächst verborgen, und es war R. E. Schmidt vorbehalten, weitere, technisch außerordentlich wichtige Folgerungen aus der Erkenntnis zu ziehen, daß die Bohnschen Farbstoffe ihre Entstehung der eigenartigen Reaktionsfähigkeit des Anthrachinonmoleküls gegenüber der konzentrierten und rauchenden Schwefelsäure verdanken. Die Schmidtsche Entdeckung ermöglichte die technische Darstellung einer großen Zahl von höher hydroxylierten Anthrachinonen (Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaoxyanthrachinonen), die, ähnlich wie das Alizarin, eine große praktische Bedeutung als bordeaux-, violett- und blaufärbende Beizenfarbstoffe erlangt haben und als Alizarinzyanine unter verschiedenen Marken im Handel erscheinen. Ein Verfahren zur Darstellung von Polyoxyanthrachinonen ähnlicher Art hat dann später Bohn aufgefunden, und zwar ausgehend von den Dinitroanthrachinonen (1, 5 und 1, 8), die bei der Einwirkung von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen den Sauerstoff vom Stickstoff der Nitrogruppen in den Kern wandern lassen, worauf die infolge dieser Sauerstoffwanderung zu Amino- und Iminogruppen reduzierten Nitrogruppen den Stickstoff schließlich in Form von Ammoniak abgeben (siehe S. 331).

Während die Hauptbedeutung aller der bisher erwähnten Alizarinabkömmlinge in ihrer Verwendung als Beizenfarbstoffe liegt, erkannte man ziemlich bald, indem man die Amino-, Arylido- und Alkylidoanthrachinonderivate auf ihre Eigenschaften hin prüfte, daß zwar auch ein Teil dieser Stickstoff-haltigen Anthrachinonabkömmlinge als Beizenfarbstoffe dienen könne, daß sich daneben aber, erforderlichenfalls nach weiterer Sulfonierung bis zur genügenden Wasserlöslichkeit, Farbstoffe erzielen lassen, die nach Art der Säurefarbstoffe gefärbt werden können, und die sowohl durch ihren außerordentlich reinen Ton als auch durch ihre Lichtechtheit eine sehr erwünschte und wichtige Bereicherung auf dem Gebiet der sog. sauren Wollfarbstoffe darstellten. Die eingehende Bearbeitung dieses Gebietes hat die zweite große Gruppe, die Säurefarbstoffe der Anthrazenreihe[1]), erschlossen.

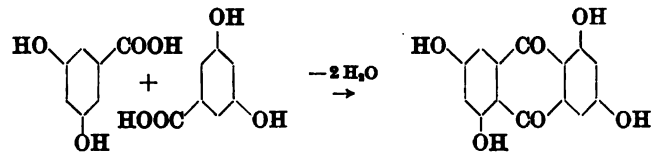
Eine dritte wichtige Phase stellen die Küpenfarbstoffe der Anthrazenreihe dar, von denen, wie erwähnt, in einem besonderen Kapitel die Rede sein wird.

Wie schon oben bemerkt, bediente man sich bei der Synthese des Alizarins eines im Steinkohlenteer in reichlicher Menge enthaltenen Kohlenwasserstoffes, des Anthrazens, und bis auf den heutigen Tag ist das Anthrazen bei weitem das wichtigste Ausgangsmaterial für Anthrazen- bzw. Anthrachinonfarbstoffe geblieben. Es wurde jedoch sehr früh erkannt, daß sich Anthrazenabkömmlinge auch auf anderem Wege, nämlich durch Kondensation von Benzolabkömmlingen erhalten lassen. Wir haben bereits im Coerulein (siehe S. 304) einen interessanten Beizenfarbstoff der Anthracenreihe kennen gelernt, der aus Benzolabkömmlingen durch Kondensation erhalten werden kann. Auch ein dem Alizarin sehr nahestehender Beizenfarbstoff, das 1, 2, 3-Trioxyanthrachinon, das sog. Anthrazenbraun oder Anthragallol, wurde frühzeitig durch Kondensation von Benzoesäure mit Gallussäure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhalten (1) und daneben durch Kondensation von 2 Mol. Gallussäure das 1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexaoxyanthrachinon, das sog. Rufigallol (2), welches gleichfalls als brauner

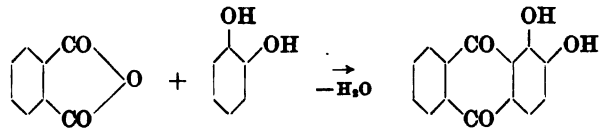


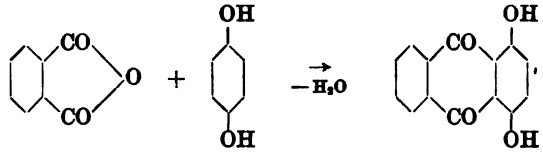
[1]) Diese Säurefarbstoffe der Anthrazen- o. a. Anthrachinonreihe sind nicht zu verwechseln mit den gleichfalls sehr wichtigen Säurealizarin- oder -Anthrazenfarbstoffen, welch letztere zur Klasse der nachchromierbaren Azofarbstoffe gehören, also mit den obenerwähnten Anthrazenderivaten nichts zu tun haben.

Beizenfarbstoff Verwendung findet. Technisch von Bedeutung ist ferner die Darstellung des 1, 3, 5, 7-Tetraoxyanthrachinons, des Anthrachrysons, durch Kondensation von 2 Mol. 1, 3, 5-Dioxybenzoesäure (1). Auch war bekannt, daß Phthalsäureanhydrid bei der

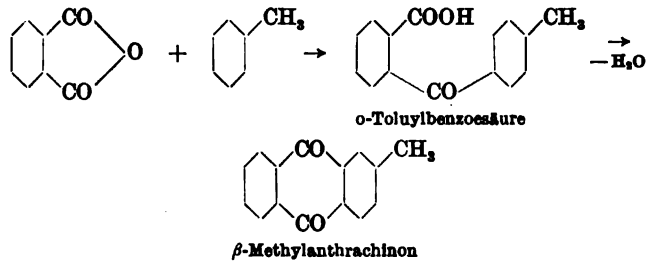
(1) 

Kondensation mit Brenzkatechin das Alizarin (2) und bei der Kondensation mit Hydrochinon das 1, 4-Dioxyanthrachinon oder Chinizarin (3), allerdings in mäßiger Ausbeute, entstehen läßt. Jedoch wurde von diesen Kondensationen technisch kein Gebrauch gemacht. Dagegen sind neuerdings verschiedene Vorschläge zur Darstellung von Anthrazenabkömmlingen aus Phthalsäureanhydrid und geeigneten Komponenten

(2) 

(3) 

gemacht worden. So läßt sich insbesondere das β-Methylanthrachinon verhältnismäßig leicht aus Phthalsäureanhydrid und Toluol gewinnen. Als Zwischenprodukt entsteht hierbei eine o-Toluylbenzoesäure, die durch Ringschluß, unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, in das β-Methylanthrachinon übergeht (4). Auf

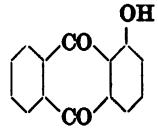
(4) 

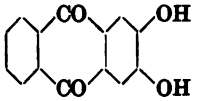
ähnliche Weise lassen sich die p-Dialkylamino- und Oxybenzoylbenzoesäuren in Alkylamino- und Oxy-Anthrachinone überführen.

Noch einige weitere Kondensationen unter Verwendung von Phthalsäureanhydrid sind in neuerer Zeit ausgeführt worden. Doch tritt ihre

technische Bedeutung gegenüber den Synthesen, die Anthrachinon selbst zum Ausgangspunkt nehmen, erheblich zurück.

Die beizenfärbenden Eigenschaften des Alizarins haben bei der ungemeinen Wichtigkeit dieses Farbstoffes sehr früh zu theoretischen Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Beizfärbevermögen angeregt. Als Frucht dieser Untersuchungen ergab sich die Liebermann-Kostaneckische Regel, wonach alle Farbstoffe als Beizenfarbstoffe im technischen Sinne anzusehen sind, in welchen 2 Hydroxylgruppen die sog. „Alizarinstellung" zur chromophoren Gruppe einnehmen, d. h. in denen zwei Hydroxyle in o-Stellung zueinander sich befinden und gleichzeitig in benachbarter Stellung zum Chromophor, wie dies in typischer Weise beim Alizarin der Fall ist. Diese Regel hat, sofern es sich um das Färben von gebeizter Baumwolle handelt, im allgemeinen sich als richtig bewährt, jedenfalls insofern als alle diejenigen Farbstoffe, welche durch die „Alizarinstellung" von Hydroxyl und Chromophor ausgezeichnet sind, tatsächlich den Charakter von Beizenfarbstoffen besitzen. Sie hat nur insofern eine gewisse Ausdehnung erfahren, als bei der Untersuchung des Verhaltens gewisser Farbstoffe gegen Wolle, die (außer mit den gewöhnlichen Metalloxyden) mit anderen, für technische Zwecke im allgemeinen nicht in Betracht kommenden Metalloxyden gebeizt war, sich die Entstehung von „Farblacken" nachweisen ließ, und ähnliches ergab sich auch bezüglich des Verhaltens derjenigen Farbstoffe, die eine „Alizarinstellung" nicht aufwiesen, gegenüber gebeizter Baumwolle. Es darf aber bei diesen Betrachtungen nicht außer acht gelassen werden, daß wohl unterschieden werden muß zwischen Farbstoffen, die lediglich auf Beizen ansprechen, d. h. die bei der Vereinigung mit Beizen eine andere Färbung annehmen als ihnen im freien Zustande zukommt, und solchen Farbstoffen, die mit Beizen, sei es auf pflanzlicher, sei es auf tierischer Faser, technisch brauchbare Farblacke liefern, d. h. Farblacke, die vor allem den üblichen Anforderungen an Echtheit genügen. Versteht man unter einem Beizenfarbstoff einen Farbstoff der ersteren Art, so wird die Liebermann-Kostaneckische Beizregel eine sehr erhebliche Erweiterung erfahren müssen, da nicht nur Farbstoffe mit einer Hydroxylgruppe, in o-Stellung zum Chromophor, wie z. B. das 1-Oxyanthrachinon (Erythroxy-Anthrachinon) (1), sondern anderer-

(1) 

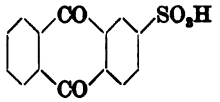
(2) 

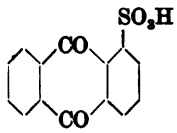
seits auch Farbstoffe mit zwei o-ständigen Hydroxylgruppen, aber nicht in o-Stellung zum Chromophor, wie z. B. das 2, 3-Dioxyanthrachinon (Hystazarin) (2), als Beizenfarbstoffe angesehen werden müßten, während, wenn man das Wort „Beizenfarbstoffe" im technischen Sinne gebraucht, ihre Zahl ganz erheblich zusammenschrumpft.

Es erscheint zweckmäßig, vor der Schilderung einiger Farbstoffsynthesen verschiedene Methoden zu betrachten, die für die Darstellung von Anthrachinonderivaten von besonderer Bedeutung sind, und die sich auf aromatische Verbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe nicht ohne weiteres übertragen lassen. Das Anthrachinonmolekül besitzt auf Grund der beiden Karbonylgruppen eine ganz besondere Reaktionsfähigkeit, die anderen aromatischen Verbindungen bei weitem nicht in gleichem Maße zukommt.

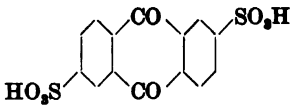
1. Die Sulfonierung.

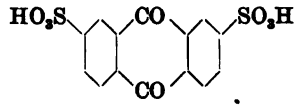
Während Anthrazen selbst außerordentlich leicht, schon durch mäßig konzentrierte Schwefelsäure, sulfoniert werden kann, wobei aber auffallenderweise sich unmittelbar eine Disulfonsäure bildet, derart, daß die Darstellung der Anthrazenmonosulfonsäure nur unter ganz besonderen Bedingungen möglich ist, z. B. durch Sulfonierung mittels Chlorsulfonsäure in Eisessig, ist das Anthrachinon im Gegensatz zum Anthrazen nur sehr schwer sulfonierbar, so daß sich technisch die Notwendigkeit ergibt, die Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure auszuführen. Ja, man kann sagen, daß die Schwierigkeiten, die sich der Sulfonierung des Anthrachinons und seiner Derivate entgegensetzten, den Teerfarbenfabriken den Anstoß gegeben haben, nach verbesserten Methoden zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure zu suchen, und bekanntlich ist die Erreichung dieses Problems durch den Winklerschen, von R. Knietsch vervollkommneten Kontaktprozeß ermöglicht worden, der das frühere Verfahren zur Darstellung von Oleum, bestehend in der Destillation der Tonerde- und Eisensulfate, heute vollkommen verdrängt hat. Bei der Sulfonierung des Anthrachinons entsteht auffallenderweise (siehe Naphthalin, S. 100), und zwar offenbar unter dem Einfluß der Karbonylgruppen, nicht die α-, sondern die β-Monosulfonsäure (1), die ja, wie bereits erwähnt, als Ausgangsmaterial für die Alizarindarstellung von großer Bedeutung ist. Erst verhältnismäßig spät wurde erkannt, daß auch die Anthrachinon-α-Monosulfonsäure (2) erhältlich ist, falls man die Sulfonierung

(1) 

(2) 

in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilbersalzen ausführt. Bei weitergehender Sulfonierung entstehen aus der β-Monosulfonsäure zwei isomere Disulfonsäuren, die 2, 6- und die 2, 7-Disulfonsäure (3),

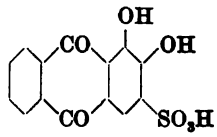
(3) 
2, 6-Säure (α)

und 
2, 7-Säure (β)

von denen die erstere mit α-, die letztere mit β-Disulfonsäure bezeichnet wird, und die, wie bereits auf S. 319 bemerkt, in der Alkalischmelze die entsprechenden (1, 2, 6- und 1, 2, 7-) Trioxyanthrachinone liefern.

Führt man die Disulfonierung in Gegenwart von Quecksilber aus, so entsteht die Disulfonsäure mit den Sulfogruppen in 1 und 5. Alizarin selbst läßt sich trotz zweier Hydroxylgruppen, die in der Naphthalin- und Benzolreihe im allgemeinen die Sulfonierung wesentlich erleichtern, gleichfalls nur schwer sulfonieren und liefert bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure eine Alizarin S genannte Sulfonsäure, mit der Sulfogruppe in 3-Stellung (1). Im allgemeinen spielen die Sulfonierungen

(1)

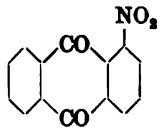


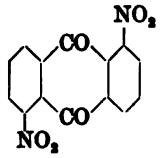
in der Alizarinreihe, sofern es sich um Beizenfarbstoffe handelt, eine untergeordnete Rolle, da Beizenfarbstoffe, auch wenn sie in Wasser nur wenig löslich sind, beim Färben keine besonderen Schwierigkeiten bieten, während auf der anderen Seite die Gefahr besteht, daß durch die Einführung von Sulfogruppen die Echtheit beim Waschen, Walken u. dgl. leidet. Wesentlich anders liegt die Sache, falls Anthrachinonderivate als Säurefarbstoffe verwendet werden sollen. Farbstoffe, die sich in Wasser und zumal in angesäuertem Wasser schwer lösen, werden sich nur in seltenen Fällen ohne Schwierigkeit nach den direkten Methoden (siehe S. 274f.) färben lassen. In der Regel wird es erforderlich sein, dem Molekül durch Sulfonierung eine oder zwei Sulfogruppen einzuverleiben oder zur Farbstoffbildung bereits sulfonierte Komponenten anzuwenden, damit der Farbstoff in Wasser genügend löslich ist und damit auch beim Ansäuern des Bades während des Färbeprozesses keine wesentliche Ausscheidung der Farbstoffsäuren stattfindet, die durch unegales Färben sehr leicht verhängnisvoll werden kann. Insofern hat die nachträgliche Sulfonierung von Anthrazenfarbstoffen eine gewisse Bedeutung, wie wir später noch bei den Arylidoanthrachinonfarbstoffen sehen werden (siehe S. 338f.).

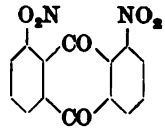
Der umgekehrte Prozeß der Entsulfonierung kann dann eine Rolle spielen, wenn es sich darum handelt, Sulfogruppen, die während der Farbstoffbildung in das Molekül eingetreten sind, sei es in den Kern, sei es an Stelle des Wasserstoffes einer Hydroxylgruppe, wieder zu entfernen, im ersteren Falle, um die Löslichkeit eines Beizenfarbstoffes herabzusetzen (siehe oben), im anderen Falle, um die verschlossene Hydroxylgruppe wieder zu öffnen und ihr den verloren gegangenen Charakter einer auxochromen Gruppe wiederzugeben.

2. Die Nitrierung.

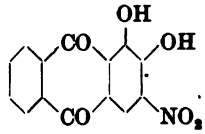
Läßt man Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure auf Anthrachinon einwirken, so erhält man das α-Mononitroanthrachinon (1) und bei weitergehender Nitrierung eine Mischung von 1, 5- und 1, 8-Dinitroanthrachinon (2), welche beide u. a. als Ausgangsmaterial für Anthrazenblau und Anthrachinonviolett von Bedeutung sind (siehe S. 331f.). Die Nitrierung des Alizarins wurde bereits oben

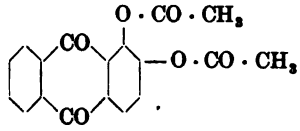
(1) 

(2) 

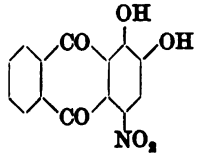
und 

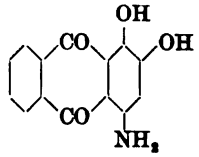
erwähnt, und sie verläuft, falls man Alizarin in organischen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, löst bzw. suspendiert, oder falls man in üblicher Weise in Schwefelsäure nitriert (wobei übrigens leicht eine gleichzeitige Oxydation stattfindet), derart, daß die Nitrogruppe in die 3-Stellung (3) tritt. Wendet man hingegen statt des freien Alizarins einen Alizarinester an, z. B. das Diazetyl- (4) oder Dibenzoylalizarin oder den Arsensäureester, oder endlich den Schwefelsäureester, der bei

(3) 
Alizarinorange

(4) 

der Nitrierung in Gegenwart rauchender Schwefelsäure entsteht, so wandert die Nitrogruppe in die 4-Stellung, und man erhält das 4-Nitroalizarin (5), das Alizarinbraun, das durch Reduktion in das 4-Aminoalizarin (6) oder Alizaringranat R übergeht. Analoge Produkte erhält man aus dem 1, 2, 6- und 1, 2, 7-Trioxyanthrachinon.

(5) 

(6) 

Nicht unerwähnt sei, daß Salpetersäure und Salpetrige Säure unter gewissen Umständen auch leicht oxydierend auf Alizarin und seine Derivate einwirken. Nitrierungen, bei denen die Nitrogruppe nicht in den Anthrachinonkern selbst, sondern in substituierende Seitenketten eintritt, sind bis auf wenige Ausnahmen ohne Belang. Die Bedeutung der verschiedenen Nitroanthrachinone liegt zum Teil in ihrer Überführbarkeit, durch Reduktion, in die entsprechenden Aminoverbindungen, zum Teil darin, daß sie sich durch andere Gruppen, Sulfogruppen:

$$R \cdot NO_2 + Na_2SO_3 \rightarrow R \cdot SO_3Na + NaNO_2,$$

Alkoxygruppen:

$$R \cdot NO_2 + NaOCH_3 \rightarrow R \cdot O \cdot CH_3 + NaNO_2$$

und insbesondere Arylidogruppen:

$$R \cdot NO_2 + H_2N \cdot C_6H_5 \rightarrow R \cdot NH \cdot C_6H_5 + HNO_2$$

mit Leichtigkeit ersetzen lassen, was in der Benzol- und Naphthalinreihe als ungewöhnlich anzusehen ist (Ausnahmen siehe S. 199f.).

3. Die Halogenisierung.

Halogene lassen sich in das Anthrachinon und seine Derivate im allgemeinen ziemlich leicht einführen, obwohl die Reaktion vielfach nicht einheitlich verläuft. Die Methode wird angewandt auf Oxy-, Amino-, Nitro-, Methyl-Anthrachinone usw., ferner auf Karbon- und Sulfonsäuren; im letzteren Falle tritt unter Umständen das Halogen an die Stelle der Sulfogruppe. Die Halogenderivate ihrerseits können verhältnismäßig leicht durch andere Gruppen, vor allem gegen Arylidogruppen, ausgetauscht werden, und zwar ganz (1) oder teilweise (2):

$$(1) \quad \overset{II}{R}\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown Br\end{matrix} + 2H_2N \cdot C_6H_5 \xrightarrow{-2HBr} \overset{II}{R}\begin{matrix}\diagup NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

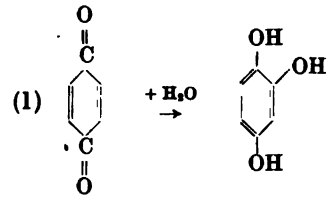
$$(2) \quad \overset{II}{R}\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown Br\end{matrix} + H_2N \cdot C_6H_5 \xrightarrow{-HBr} R\begin{matrix}\diagup NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown Br\end{matrix}.$$

Auch von dieser Möglichkeit wird verschiedentlich in der Technik Gebrauch gemacht. Über die Halogenisierung der Farbstoffe siehe S. 66f.

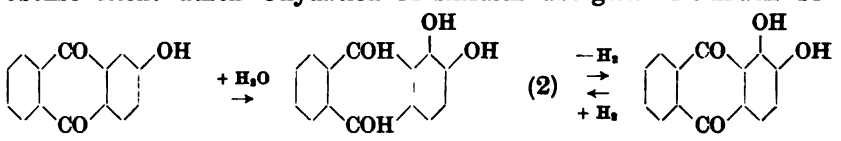
4. Die Hydroxylierung.

Was die Darstellung von hydroxylierten Anthrachinonen anlangt, so haben wir bereits als eine technisch außerordentlich wichtige Methode die Alkalischmelze kennen gelernt, welche in der Anthrazenreihe in vielen Fällen einen abweichenden Verlauf nimmt im Vergleich zur Benzol- und Naphthalinreihe. So beruht die Alizarinbildung bei der Verschmelzung der Anthrachinon-β-Sulfonsäure darauf, daß mit dem Austausch der Sulfo- gegen die Hydroxylgruppe ein Oxydationsprozeß verknüpft ist; und zwar diente in den ersten Zeiten der Alizarinfabrikation der Sauerstoff der Luft als Oxydationsmittel, während man späterhin durch einen Zusatz von Kalium- oder Natriumchlorat eine Verschmelzung im geschlossenen Gefäß ermöglichte. Der Reaktionsmechanismus, dem die Entstehung des Alizarins aus der Monosulfonsäure zu verdanken ist, kann trotz seiner technischen Wichtigkeit und trotz des hohen theoretischen Interesses, das er in Anspruch nimmt, nicht als völlig aufgeklärt gelten. Man darf aber annehmen, daß die beiden Karbonylgruppen einen wesentlichen Anteil an der Entstehung der Hydroxylgruppe in 1 haben. Es ist bekannt, daß Chinon, im Grunde genommen unter Beibehaltung der ihm zukommenden Oxy-

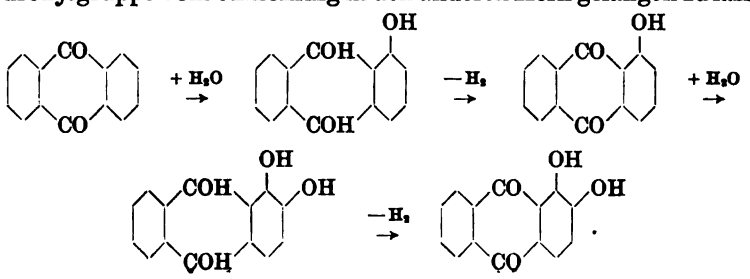
dationsstufe, unter bestimmten Reaktionsbedingungen in Oxyhydrochinon überzugehen vermag, ein Prozeß, den man als eine Wanderung oder als eine andere Verteilung von Sauerstoff ansehen kann (1). Etwas ganz Analoges dürfte wohl auch beim Übergang des 2-Mono-



oxyanthrachinons in das 1, 2-Dioxyanthrachinon anzunehmen sein. Als Zwischenphase wäre das 1, 2-Dioxyanthrahydrochinon (2) zu denken, welches einerseits leicht aus Alizarin durch Reduktion entsteht und ebenso leicht durch Oxydation in Alizarin übergeht. Demnach be-



stände die Rolle des Oxydationsmittels nicht darin, im 2-Oxyanthrachinon unmittelbar den Wasserstoff in 1 durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, sondern vielmehr darin, das durch Sauerstoffwanderung entstehende Hydrochinon wieder zum Anthrachinon zu oxydieren. Man darf wohl um so eher annehmen, daß die eben angedeutete Erklärung des Reaktionsmechanismus zutrifft, als bekanntlich sehr häufig Oxyhydrochinone in der Alizarinschmelze angetroffen werden, deren Entstehung dann möglich ist, wenn es an dem zur Chinonbildung erforderlichen Sauerstoff fehlt. In neuerer Zeit sind Versuche angestellt worden, um vom Anthrachinon unmittelbar zum Alizarin zu gelangen, indem man das Anthrachinon mit Alkali verschmilzt. Bei diesem Verfahren der Alizarindarstellung dürften ohne Zweifel, in ähnlicher Weise wie bei der älteren Methode, die aus dem Chinon entstehenden Oxyhydrochinone den Übergang zum Farbstoff vermitteln. Nur würde sich in diesem Fall der Übergang des Chinons zum Hydrochinon zweimal vollziehen müssen, das erstemal um die eine, das zweitemal um die andere Hydroxylgruppe vom Chinonring in den anderen Kern gelangen zu lassen:



Von technischem Interesse ist die in neuerer Zeit aufgefundene Tatsache, daß man aus den Anthrachinonmonosulfonsäuren α und β die entsprechenden Monohydroxylverbindungen statt der Dioxyanthrachinone ziemlich glatt erhalten kann, wenn man sich bei der Verschmelzung, statt des Ätzalkalis, des Ätzkalks bedient. Auf diesem Wege sind das α- und β-Monooxyanthrachinon leicht zugängliche Verbindungen geworden.

Ein zweites sehr wichtiges Mittel zur Herstellung von Hydroxylverbindungen des Anthrachinons ist gegeben durch die rauchende Schwefelsäure. Auch hier fehlt es, trotz der Wichtigkeit dieses Hydroxylierungsprozesses, an einer gründlichen Untersuchung über den Reaktionsmechanismus, der durch die oxydierenden Wirkungen des SO_3 keineswegs in ausreichendem Maße verständlich wird. Als Zwischenkörper glaubt man saure (1) und neutrale (2) Schwefelsäureester der Oxyanthrachinone gefunden zu haben, die durch Verseifung mittels Alkalien oder Säuren in die freien Hydroxylverbindungen (3) übergehen. Daß Schwefelsäure (oder ihr Anhydrid) oxydierend wirkt,

(1) $R\langle^{O\cdot SO_3H}_{OH}$ (2) $R\langle^{O}_{O}\rangle SO_2$ (3) $R\langle^{OH}_{OH}$

ist bereits vor Auffindung der Schmidtschen Reaktion bekannt gewesen, und man hat auch von dieser Fähigkeit im größten Maßstabe Gebrauch gemacht bei der Darstellung der Phthalsäure oder ihres Anhydrids aus Naphthalin. Hierbei aber findet eine sehr weitgehende Oxydation statt, die verbunden ist mit der Aufsprengung aromatischer Kerne, während bei der von Schmidt aufgefundenen Reaktion der Oxydationsprozeß bei der Hydroxylierung haltmacht, ohne daß es (normalerweise) zu einer Zerstörung des Anthrachinonmoleküls kommt. Allerdings hat sich gezeigt, daß die Reaktion durchaus nicht ohne weiteres glatt verläuft, sondern daß es der Einhaltung bestimmter Bedingungen bedarf, wenn man nicht zu technisch wertlosen Produkten gelangen will. In dieser Beziehung hat sich, ebenso wie bei der Hydroxylierung des Anthrachinonmoleküls durch Umlagerung von Nitroverbindungen (siehe unten), ein Zusatz von Borsäure als sehr vorteilhaft erwiesen, und man führt wohl mit Recht die Wirkung der Borsäure zurück auf ihr eigenartiges Vermögen, selbst in stark schwefelsaurer Lösung oder vielmehr gerade unter diesen Reaktionsbedingungen, esterartige Verbindungen mit aromatischen Phenolen zu bilden, welche offenbar gegenüber Oxydationsmitteln eine größere Beständigkeit aufweisen, vielleicht auch den Verlauf der Hydroxylierungen in bestimmte Bahnen lenken. Etwas Ähnliches haben wir auf S. 326 bei der Nitrierung des Alizarins kennen gelernt, wie denn überhaupt Phenoläther und Phenolester in der Regel anders reagieren wie die freien Phenole. Es ist nicht anzunehmen, daß die Hydroxylierung des Anthrachinons und seiner Abkömmlinge einfach in der Weise stattfindet, daß 1 Atom Sauerstoff des SO_3 als Hydroxylgruppe zum Vorschein kommt, etwa in der Weise:

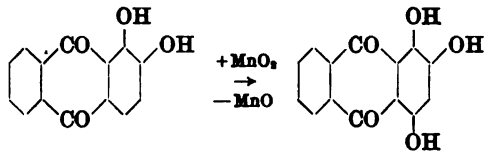
$$R\cdot H + SO_3 \rightarrow R\cdot OH + SO_2,$$

sondern es entstehen vermutlich Zwischenkörper, die schließlich in die Hydroxylverbindungen übergehen. Einen gewissen Anhalt bietet das Auftreten der neutralen und sauren Schwefelsäureester (siehe oben). Bemerkenswert ist auch, daß bei der Hydroxylierung gewisse Stellen bevorzugt sind. So entsteht z. B. aus dem Alizarin das 1, 2, 5-Trioxy- und das 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon, das sog. Alizarinbordeaux oder Alizarinzyanin 3R. Während andere Oxydationsmittel, z. B. MnO_2, an der 4-Stellung angreifen, vollzieht sich also, wie wir sehen, der Angriff des Oleums in dem vorher unsubstituierten Kern an der 5- und 8-Stellung. Auch Anthrachinon selbst kann man durch hochprozentige rauchende Schwefelsäure hydroxylieren, und zwar läßt sich der Prozeß hier gleichfalls beim 1, 2-Dioxyanthrachinon, dem Alizarin selbst, aufhalten. Doch scheint man praktisch von dieser Möglichkeit keinen Gebrauch zu machen, während neuerdings die Herstellung von Alizarin unmittelbar aus Anthrachinon durch Alkalischmelze mehrfach Bearbeitung gefunden hat, derart, daß eine technische Anwendung dieses direkten Verfahrens nicht ausgeschlossen erscheint.

Erinnert sei schließlich an dieser Stelle an die bereits oben erwähnten, von Bohn ausgeführten Hydroxylierungen des Alizarinblaus zum Alizarin-Blaugrün, -Grün und -Indigblau, wobei die Hydroxylgruppen in die 5-, 6- und 8-Stellung eintreten. In der Regel entstehen Gemische von 1- und 2-fach hydroxyliertem, sowie von 2- und 3-fach hydroxyliertem Alizarinblau; je nach dem Gehalt der Reaktionsprodukte an Hydroxylgruppen erhält man die verschiedenen Marken der betreffenden Farbstoffe, die in Form ihrer Bisulfitverbindungen (als sog. S-Marken) in den Handel kommen.

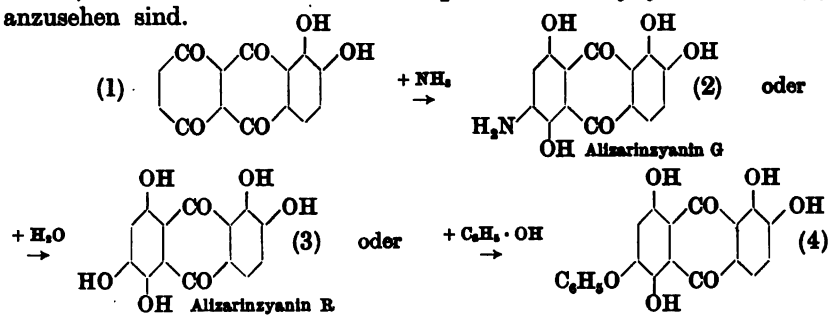
Außer der rauchenden Schwefelsäure, als deren wirksames Agens das SO_3 anzusehen ist, haben auch noch andere Oxydationsmittel eine mehr oder minder weitgehende Anwendung zur Darstellung hydroxylierter Anthrachinone gefunden. Erwähnenswert ist besonders die Einführung von Hydroxylgruppen durch die oxydierende Wirkung des Braunsteins, der z. B. aus dem Alizarin das Purpurin (1), aus dem

(1)

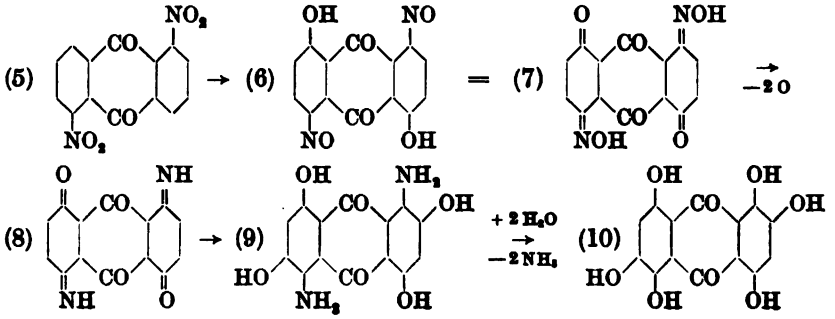


Tetra- das Penta- und aus dem Penta- das Hexaoxyanthrachinon entstehen läßt. Ähnlich reagieren Salpetersäure, Persulfat, Bleisuperoxyd, Überchlorsäure, der elektrische Strom (an der Anode) usw. Doch spielen die letzteren Methoden technisch wohl eine sehr untergeordnete Rolle. Eine eigenartige Klasse von Verbindungen, die als Zwischenprodukte bei solchen Oxydationsprozessen von Interesse sind, wird dargestellt durch die sog. Anthradi-

chinone (1). Diese sind durch eine bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet, indem sie, in noch höherem Maße als das Anthrachinon selbst, ihre Chinonnatur dadurch zu erkennen geben (vgl. S. 328), daß sie unter der Einwirkung von Ammoniak in die zugehörigen Amino-(2) und unter der Einwirkung von Wasser in Oxyhydrochinone (3) übergehen, während sie bei der Kondensation mit Phenolen Produkte liefern, die als Phenoläther der entsprechenden Oxyhydrochinone (4) anzusehen sind.

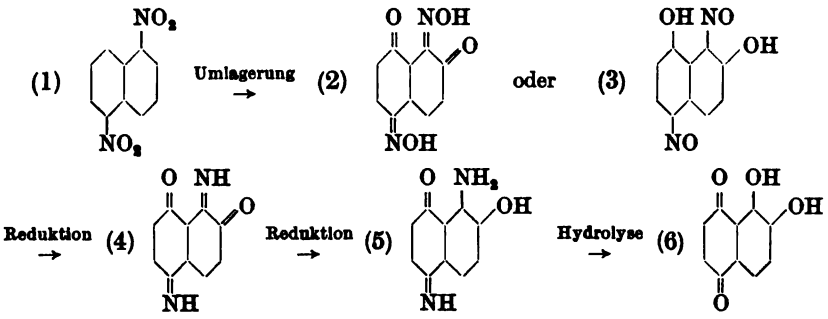


Eine wichtige Methode, um Hydroxylgruppen in den Anthrachinonrest einzuführen, wurde bereits auf S. 320 angedeutet. Sie besteht darin, daß man den Sauerstoff der Nitrogruppen unter geeigneten Bedingungen vom Stickstoff in den Kern wandern läßt. Bei dem 1, 5-Dinitroanthrachinon dürfte sich dieser Vorgang etwa in folgender Weise abspielen: Es entsteht zunächst aus dem Dinitrokörper (5) ein Dioxydinitrosokörper (6), welcher isomer ist einem Bis-Chinonoxim (7). Unter der Einwirkung eines Reduktionsmittels, als welches Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, dient, während man zur Umlagerung rauchende Schwefelsäure verwendet, wie dies auch beim 1, 5-Dinitronaphthalin und beim 1, 8-Dinitroanthrachinon üblich ist, findet ein Übergang des Bis-Chinonoxims in das entsprechende Bis-Chinonimin (8) statt, und dieses lagert sich dann weiterhin um, analog der schon oben erwähnten Umwandlung der Chinone in Oxyhydrochinone, in die entsprechende Diaminotetraoxyverbindung, also im vorliegenden Falle zum 1, 5-Diamino-2, 4, 6, 8-Tetraoxyanthrachinon (9), welches durch Hydrolyse unter Abspaltung von 2 Mol. Ammoniak in das 1, 2, 4, 5, 6, 8-Hexaoxyanthrachinon, das Anthrazenblau (10), übergeht. Demgemäß

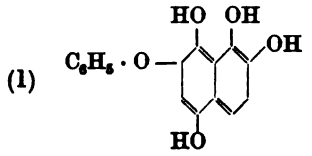


besteht die Überführung des Dinitroanthrachinons in das Oxyanthrachinon 1. in einer Wanderung des Sauerstoffes vom Stickstoff in den Kern, 2. in einer Reduktion eines Bis-Chinonoxims zum Bis-Chinonimin, 3. in einer Umlagerung eines chinoid konstituierten Körpers in einen benzoiden, unter gleichzeitiger Erzeugung neuer auxochromer Gruppen, und 4. in einer Hydrolyse, gekennzeichnet durch die Abspaltung von Ammoniak. Selbstverständlich ist der Prozeß nicht genau an die eben angeführte Reihenfolge gebunden; auch wird er nicht so glatt verlaufen, wie dies nach der eben gegebenen Erklärung erscheinen könnte. Es ist sehr wohl möglich, daß z. B. die Hydrolyse (Reaktion 4) des Chinonimins zum Chinon, d. h. die Ammoniakabspaltung, der Umlagerung (Reaktion 3) des chinoiden zum benzoiden Körper teilweise vorausgeht. Auch kann z. B. infolge einer weitergehenden Reduktion statt des Hexa- auch ein Pentaoxyanthrachinon entstehen. Im übrigen aber dürfte wohl die hier angenommene Analogie zwischen der Alizarinbildung, der Umlagerung der Anthradichinone und der Anthrazenblaubildung tatsächlich bestehen.

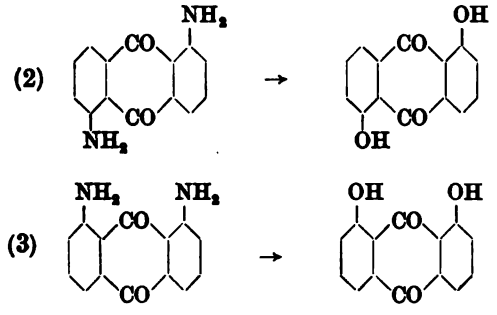
Analog wie beim 1, 5-Dinitroanthrachinon verläuft die Reaktion bei Anwendung des isomeren 1, 8-Dinitroanthrachinons. Da beide isomere Verbindungen bei der Dinitrierung des Anthrachinons nebeneinander (je nach den Reaktionsbedingungen in wechselnden Mengen) entstehen, so verwendet man in der Technik in der Regel das unmittelbar erhaltene Gemisch und erhält dementsprechend wahrscheinlich auch zwei isomere Hexaoxyanthrachinone, und zwar das aus dem 1, 5-Dinitroanthrachinon hervorgehende 1, 2, 4, 5, 6, 8-Hexaoxyanthrachinon, (10) auf S. 331, neben der isomeren, aus 1, 8-Dinitroanthrachinon entstehenden Verbindung, welche in den Stellungen 1, 2, 4, 5, 7, 8 substituiert ist. Es beruht die Isomerie der Hexaoxyanthrachinone darauf, daß Sauerstoff offenbar ebenso wie andere Atome oder Atomgruppen bei der Wanderung vom Stickstoff in den Kern die o- und p-Stellung besetzt, also von der 1-Stellung nach 2 und 4, von der 5-Stellung nach 6 und 8 und schließlich von der 8-Stellung nach 7 und 5 wandert. In den zwei obenerwähnten Hexaoxyanthrachinonen befinden sich in beiden Kernen die OH-Gruppen in „Purpurinstellung“ (1, 2, 4 = 5, 6, 8 = 5, 7, 8) zueinander, daher der blaue Ton der Beizenfärbungen, während bei benachbarter Stellung der 3 OH-Gruppen braunfärbende Oxyanthrachinone entstehen, wie das Anthrazenbraun und Rufigallol (siehe oben). Analog der Bildung der Hexaoxyanthrachinone aus den Dinitroverbindungen gestaltet sich die Überführung des 1, 5-Dinitronaphthalins, (1) auf S. 333, in das 1, 2-Dioxy-5, 8-Naphthochinon, das sog. Alizarinschwarz (6). Als Zwischenprodukte sind in diesem Felle anzunehmen das Bis-Chinonoxim (2) oder 2, 8-Dioxy-1, 5-Dinitroso-Naphthalin (3), das Bis-Chinonimin (4) und das 1, 2-Aminooxy-5, 8-Naphthochinonimin (5), entsprechend dem Reaktionsschema S. 333. Läßt man auf die fertige Naphthazarinschmelze Phenol einwirken, so findet die schon auf S. 331 erwähnte Reaktion statt: aus dem Chinon entsteht der



Phenyläther eines Oxyhydrochinons. Im vorliegenden Falle bildet sich der Alizarindunkelgrün W genannte Beizenfarbstoff für Wolle (1), vielleicht auch durch nachträgliche Oxydation dieser Leukoverbindung das entsprechende Chinon.

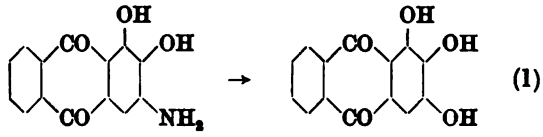


Eine weitere Methode zur Darstellung von Hydroxylverbindungen, die sich an die aus der Benzol- und Naphthalinreihe bekannte anlehnt, ist die Umwandlung von Amino- in Hydroxylgruppen. Auch in der Anthrachinonreihe lassen sich Amine normalerweise diazotieren zu Diazoniumverbindungen, die bis jetzt keinen besonderen technischen Wert erlangt haben, die aber durch Umkochen, unter Entwicklung von Stickstoff, in die entsprechenden Hydroxylverbindungen übergehen. So sind z. B. das 1, 5- und das 1, 8-Dioxyanthrachinon (= Anthrarufin und Chrysazin) aus den entsprechenden Diaminoanthrachinonen 1, 5 und 1, 8 erhalten worden (2) und (3). Auch das



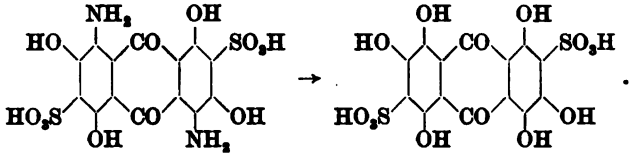
α- und β-Monooxyanthrachinon lassen sich aus α- und β-Aminoanthrachinon leicht erhalten. Ferner sind das 3- und das 4-Aminoalizarin auf dem gleichen Wege in die entsprechenden Trioxyanthrachinone,

Anthrazenbraun (1) und Purpurin, übergeführt worden. In vielen Fällen bedarf es aber dieses umständlichen Weges über die Diazoniumverbindungen nicht. Es gibt Aminooxyanthrachinone, in denen die Aminogruppe so locker am Kern haftet, daß schon einfaches Kochen mit Wasser oder Säuren genügt, um den Austausch der Amino- gegen



(1)

die Hydroxylgruppe zu bewirken. Auf die angedeutete Weise lassen sich z. B. das Diamino-Anthrarufin und -Chrysazin in die entsprechenden Tetraoxyanthrachinone und die Diaminoanthrachryson-Disulfonsäure, in die Hexaoxyanthrachinon-Disulfonsäure, das Säurealizarinblau, überführen:



Über die Nomenklatur der Oxyanthrachinone, von denen ein Teil bereits Erwähnung gefunden hat, gibt die nachstehende Übersicht Aufschluß:

Erythroxy-Anthrachinon	= 1-Oxyanthrachinon (im technischen Sinne kein Beizenfarbstoff),		
Alizarin	= 1, 2-Dioxyanthrachinon,	Beizenfarbstoff	
Purpuroxanthin	= 1, 3-	„	kein „
Chinizarin	= 1, 4-	„	„ „
Anthrarufin	= 1, 5-	„	„ „
Chrysazin	= 1, 8-	„	„ „
Hystazarin	= 2, 3-	„	„ „
Anthraflavinsäure	= 2, 6-	„	„ „
Isoanthraflavinsäure	= 2, 7-	„	„ „
Anthragallol	= 1, 2, 3-Trioxyanthrachinon,	Beizenfarb-	
Purpurin	= 1, 2, 4-	„	„ [stoff
Anthrarufinbordeaux	= 1, 2, 5-	„	„
Flavopurpurin	= 1, 2, 6-	„	„
Isopurpurin	= 1, 2, 7-	„	„
Alizarinbordeaux	= 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon,	Beizenfarbstoff	
Anthrachryson	= 1, 3, 5, 7-Tetraoxyanthrachinon,	kein Beizenfarbstoff	

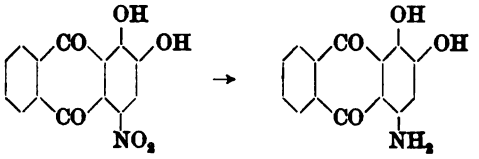
Alizarinzyanin R = 1, 2, 4, 5, 8-Pentaoxyanthrachinon, Beizenfarbstoff

Rufigallol = 1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexaoxyanthrachinon, Beizenfarbstoff

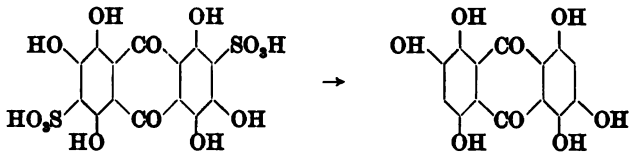
Anthrazenblau WR = 1, 2, 4, 5, 6, 8-Hexaoxyanthrachinon, Beizenfarbstoff

5. Die Amidierung.

Aminoverbindungen der Anthrachinonreihe lassen sich gewinnen a) durch Reduktion der Nitroverbindungen. So entstehen z. B. das 1, 5- und das 1, 8-Diaminoanthrachinon aus den entsprechenden Dinitroverbindungen, das 3- und das 4-Aminoalizarin (Alizarinmarron und Alizaringranat) aus dem 3-Nitroalizarin, dem Alizarinorange, und dem 4-Nitroalizarin, dem Alizarinbraun, z. B. (1). Von großer

(1) 

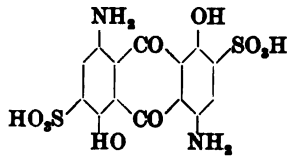
Wichtigkeit sind ferner die durch Reduktion der Dinitro-Anthrarufin-, -Chrysazin- und -Anthrachrysondisulfonsäuren erhältlichen p-Diamino-Dioxy- bzw. -Tetraoxydisulfonsäuren, von denen die eben genannten Diaminodioxydisulfonsäuren als Säurefarbstoffe Verwendung finden, während das Anthrachrysonderivat durch Hydroxylierung, d. h. Ersatz von NH_2 durch OH, in eine 1, 3, 4, 5, 7, 8-Hexaoxyanthrachinon-2, 6-Disulfonsäure (siehe oben) übergeführt werden kann, die ihrerseits durch Abspaltung der beiden Sulfogruppen in ein Hexaoxyanthrachinon übergeht (2), welches mit dem aus reinem 1, 5-Dinitroanthrachinon,

(2) 

nach der auf S. 331 f. angegebenen Methode, erhältlichen Anthrazenblau identisch ist. (Das 1, 3, 4, 5, 7, 8-Hexaoxyanthrachinon ist identisch, nicht nur isomer mit dem 1, 2, 4, 5, 6, 8-Hexaoxyanthrachinon.) Hieraus geht hervor, auf wie mannigfache Weise diese als Beizenfarbstoffe wichtigen Hexaoxyanthrachinone, die sog. Hexazyanine erhalten werden können. In anderen Fällen haftet die Aminogruppe übrigens wesentlich fester, und die Beständigkeit der entsprechenden Aminooxyverbindungen bildet sogar die Voraussetzung für ihre Verwendbarkeit als Säurefarbstoffe. Dies gilt z. B. für den wichtigen

Säurefarbstoff Alizarinsaphirol B (1), eine 4, 8-Diamino-1, 5-Dioxyanthrachinon-2, 6-Disulfonsäure, die beim Färben vollkommen beständig ist. Diejenigen Aminooxyderivate, welche bereits durch Kochen mit Wasser oder Säuren hydrolysiert ($NH_2 \rightarrow OH$) werden, sind in dieser Form als Farbstoffe nicht brauchbar, weil bereits während des Färbe-

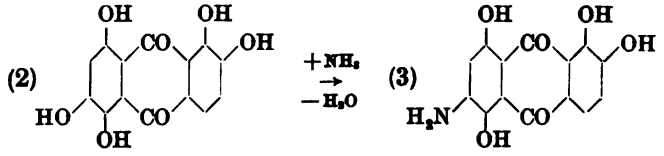
(1)



prozesses (Kochen in saurem Bade) eine Abspaltung von Ammoniak stattfindet, die sich meist durch einen merklichen Farbenumschlag zu erkennen gibt.

Ebenso wie in der Benzol- und Naphthalinreihe lassen sich aber auch in der Anthrachinonreihe die Hydroxylverbindungen unter der Einwirkung von Ammoniak in die entsprechenden Aminoverbindungen überführen. Man macht jedoch von dieser Methode, speziell in ihrer Anwendung auf Ammoniak selbst, nur in vereinzelten Ausnahmefällen Gebrauch, z. B. zur Darstellung des Alizarinzyanin G genannten Aminotetraoxyanthrachinons (3), welches aus dem entsprechenden Pentaoxyderivate (2) durch Erhitzen mit Ammoniak erhalten werden

(2) (3)



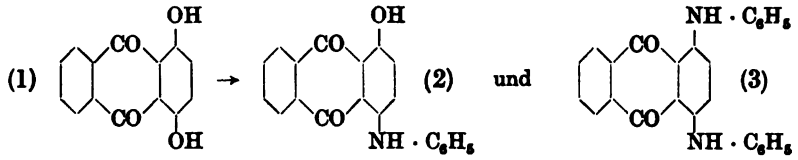
kann. Darüber, daß statt des Pentaoxyanthrachinons sich auch das 1, 2-Dioxy-5, 8-Anthradichinon verwenden läßt, indem dieses Dichinon mit Ammoniak in analoger Weise wie mit Wasser reagiert siehe Näheres S. 331.

Der Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe scheint in der Anthrachinonreihe technisch ohne Bedeutung zu sein. Eine um so größere Wichtigkeit hat in neuester Zeit der Ersatz von Halogen durch Anthrachinonylaminoreste für die Synthese von Küpenfarbstoffen erlangt, wovon später noch ausführlicher die Rede sein wird (vgl. auch S. 85f.).

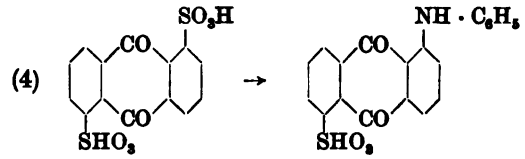
Eine überraschende Reaktionsfähigkeit gegenüber Ammoniak zeigen die beiden Anthrachinon-α- und β-Monosulfonsäuren. Beide gehen unter entsprechender Behandlung mit wässerigem Ammoniak unter Druck bei etwa 180—190° in die zugehörigen Aminoanthrachinone über, welche daher auf diesem Wege verhältnismäßig leicht zugänglich sind. Analog verhalten sich die Anthrachinondisulfonsäuren 1, 5 und 1, 8, aus denen sich, durch Ersatz einer Sulfogruppe, die entsprechenden

Amino-Anthrachinonsulfonsäuren und unter gesteigerten Bedingungen die zugehörigen Diamino-Anthrachinone erhalten lassen.

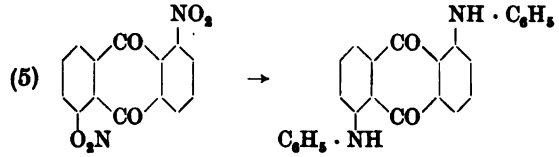
Viel wichtiger als die eben erwähnte Methode der Amidierung ist die Herstellung von Arylido- (und Alkylido-) Anthrachinonen, wobei zu bemerken ist, daß die Arylidoanthrachinone und ihre Derivate in Form ihrer Sulfonsäuren fast ausschließlich als wertvolle Säurefarbstoffe in Betracht kommen, während die Aminooxyanthrachinone ihre technische Bedeutung ihrer Eigenschaft als Beizenfarbstoffe verdanken. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß der Anthrachinonkern eine außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit gegenüber aromatischen Aminen (und Aminosulfonsäuren) besitzt, derart, daß auf dem Gebiete der Anthrachinonabkömmlinge Reaktionen möglich sind, die in der Benzol- und Naphthalinreihe entweder nur äußerst schwierig oder überhaupt nicht vonstatten gehen. Dieser Umstand hat wesentlich dazu beigetragen, den Säurefarbstoffen der Anthrazenreihe eine besondere technische Bedeutung zu verleihen. Nicht nur Amino- und Hydroxylgruppen sowie Halogene lassen sich durch Arylidoreste ersetzen, sondern auch Sulfo- und Nitrogruppen, und zwar lassen sich die hierbei in Betracht kommenden Reaktionen mannigfaltig variieren infolge des Umstandes, daß man je nach den Reaktionsbedingungen den Ersatz jener Substituenten durch Arylidogruppen nach Belieben zu einem vollkommenen oder unvollkommenen gestalten kann. So lassen sich aus hydroxylierten Anthrachinonen (1) sowohl reine Arylido- (3) als auch Oxyarylido- (2)



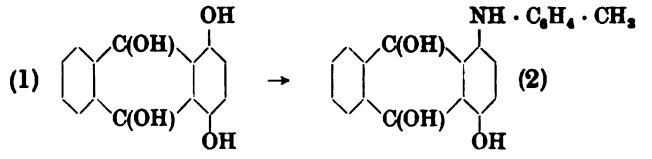
und ebenso aus Halogenanthrachinonen sowohl Arylido- als auch Halogenarylido-Anthrachinone erhalten. Gleiches gilt für die Sulfonsäuren (4)



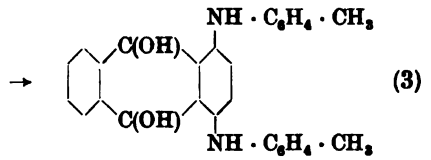
und Nitroverbindungen (5). Sind die Substituenten des Anthrachinonkerns unter sich verschieden, so werden sie nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten durch Arylidoreste ganz oder vollkommen ersetzt. Die



Kondensationen zwischen den Anthrazenderivaten und den aromatischen Aminen lassen sich in vielen Fällen wesentlich erleichtern, wenn man statt der Anthrachinone die entsprechenden Anthrahydrochinonderivate verwendet. Man erhält dementsprechend Arylidoanthrahydrochinone, die sich aber leicht durch Oxydation in die entsprechenden Arylidoanthrachinone selbst überführen lassen. Man macht von diesen Anthrahydrochinonen besonders ausgiebigen Gebrauch bei der Kondensation der aromatischen Amine und ihrer Sulfonsäuren mit dem 1, 4-Dioxyanthrachinon, dem Chinizarin. Das sog. Leukochinizarin (1) kondensiert sich z. B. mit 1 oder 2 Mol. p-Toluidin entweder zum 4-Oxy-1-Toluidoleukoanthrachinon (2) oder zum 1, 4-Di-p-Toluidoleukoanthrachinon (3), welche beide, nach Oxydation zum entsprechenden Anthrachinon und anschließender Sulfonierung, wertvolle Säurefarbstoffe darstellen.

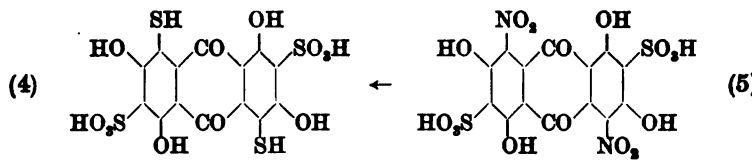


oder



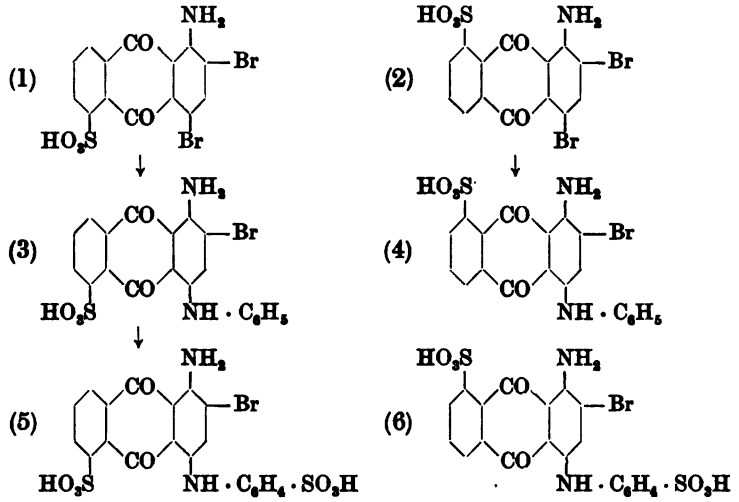
Die Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe, welche alle mindestens eine Sulfogruppe enthalten, kann man, je nach der Art der Substituenten und der Stellung der Sulfogruppen, einteilen in:

1. Oxy- und Aminooxyderivate des Anthrachinons, bei denen sich die Sulfogruppen im Anthrachinonkern befinden. Hierher gehören außer dem Säurealizarinblau, das gleichzeitig ein ausgeprägter Beizenfarbstoff ist (siehe S. 334), und dem Alizarinsaphirol B (siehe S. 336) noch das Alizarinsaphirol SE, das nur eine Sulfogruppe enthält, und das Säurealizaringrün G von der Konstitution (4), das aus der Dinitroanthrachrysondisulfonsäure (5) durch Einwirkung von Schwefelalkali in alkalischer Lösung entsteht.

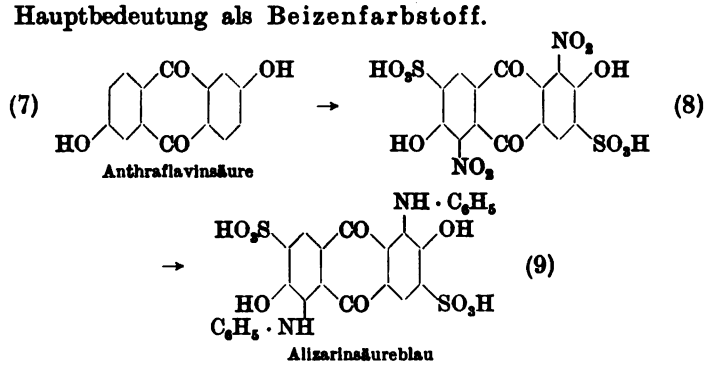


2. Oxy- und Amino-Arylido-Anthrachinonderivate, in denen sich die Sulfogruppen gleichfalls im Anthrachinonkern befinden; daneben

aber teilweise auch im Arylrest. Als Beispiele seien genannt das Alizarindirektblau und das Alizarinsäureblau. Ersteres wird erhalten durch Kondensation der beiden isomeren Dibromamino-Anthrachinonsulfonsäuren (1) und (2) mit aromatischen Aminen und — wegen ungenügender Wasserlöslichkeit — nachträgliche Sulfonierung der Kondensationsprodukte (3) und (4), wobei die Sulfogruppe wahrscheinlich nicht in den Anthrachinonkern, sondern in den aromatischen Rest tritt, (5) und (6). Das Alizarinsäureblau R (9) entsteht durch



Sulfonieren und Nitrieren der Anthraflavinsäure (7) und durch weitere Kondensation der Dinitro-Anthraflavin-Disulfonsäure (8) mit Anilin, wobei auffälligerweise (siehe auch S. 337) die beiden Nitrogruppen durch Anilidoreste ersetzt werden. Das Alizarinsäureblau R hat seine Hauptbedeutung als Beizenfarbstoff.



Alizarinsäureblau

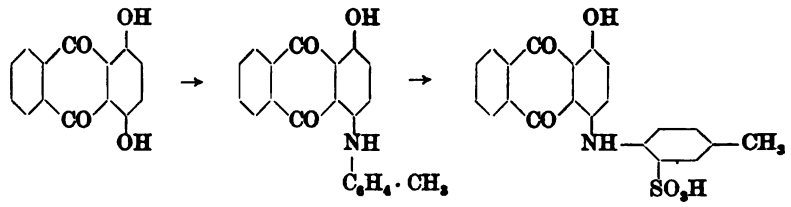
3. Arylido-Anthrachinone, die auch noch weitere Substituenten enthalten können (Amino-, Alkylido-, Hydroxylgruppen oder Halogene), in denen aber die Sulfogruppen sich nur im Arylreste be-

finden. Diese Farbstoffe werden erhalten nach der bereits oben (siehe S. 337f) angegebenen Methode, indem man entweder

a) aryliert (bzw. arylidiert) und dann sulfoniert (1) oder

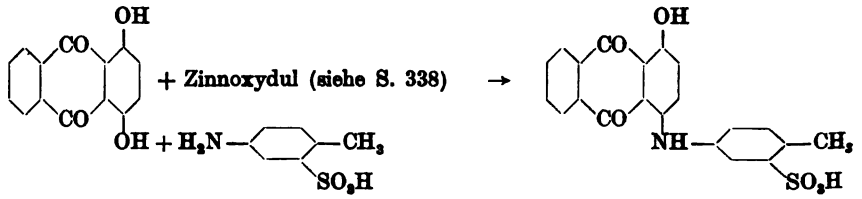
b) unmittelbar mit den Sulfonsäuren aromatischer Amine kondensiert, z. B. (2). Bei Benutzung der Methode a) erhält man

(1)



Alizarinirisol

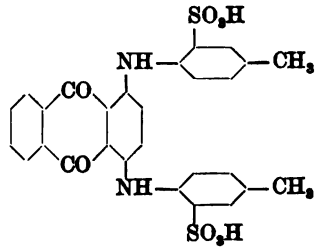
(2)



Alizarindirektviolett

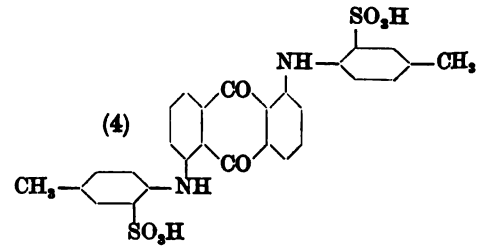
aus dem Chinizarin oder Leukochinizarin nach Ersatz beider OH-Gruppen durch den p-Toluidinrest das wichtige Alizarinzyaningrün (3). Für das isomere Anthrachinonviolett (4) dient als Aus-

(3)



Alizarinzyaningrün

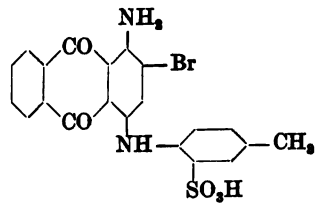
(4)



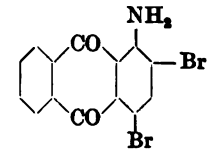
Anthrachinonviolett

gangspunkt das 1, 5-Dinitroanthrachinon, für Alizarinreinblau (5) das 2, 4-Dibrom-α-Aminoanthrachinon (6). Gleichfalls nach Methode a)

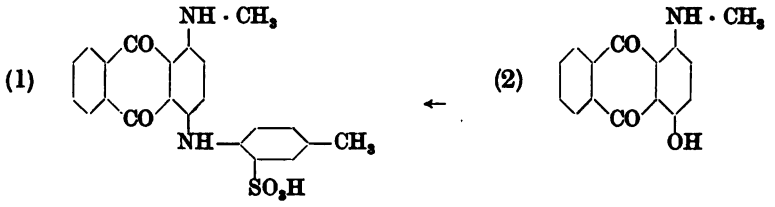
(5)



(6)

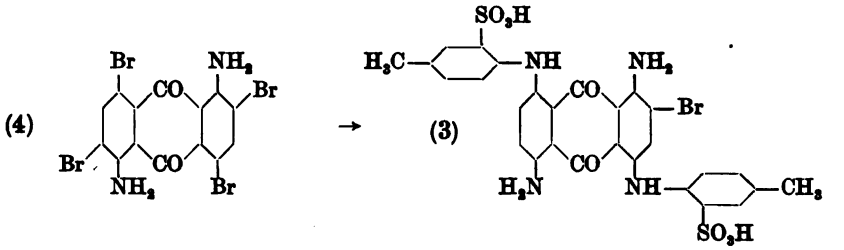


wird erhalten: das Alizarinastrol (1) aus 1-Methylamino-4-Oxy-Anthrachinon (2), ferner das Anthrachinonblau (3) aus Tetrabrom-



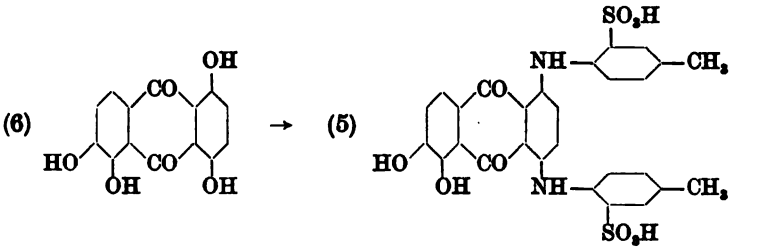
Alizarinastrol

1, 5-Diamino-Anthrachinon (4), und das Alizarinviridin (5) aus dem 1, 4, 5, 6-(= 1, 2, 5, 8-)Tetra-Oxy-Anthrachinon oder Alizarin-

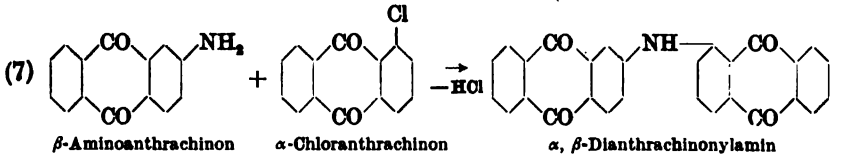


Anthrachinonblau

bordeaux (6). Dieser Farbstoff ist gleichzeitig ein Abkömmling des Alizarins und des Alizarinzyaningrüns (siehe S. 340). Er findet vornehmlich als Beizenfarbstoff (für Baumwolle) Verwendung.

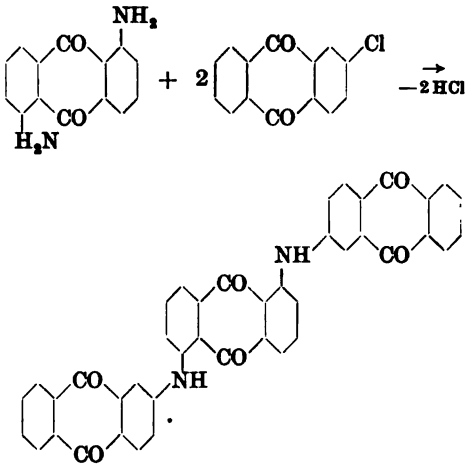


Die Kondensation der Halogenanthrachinone mit aromatischen Aminen hat in neuerer Zeit, wie oben bereits erwähnt, eine sehr wichtige Erweiterung gefunden, indem man als aromatische Amine die Aminoanthrachinone selbst verwendet. So erhält man z. B. aus Monochloranthrachinon und Monoaminoanthrachinon ein Dianthrachinonylamin, dessen Konstitution von derjenigen der verwendeten Komponenten abhängt, z. B. (7). Kondensiert man 1 Mol. Dihalogenanthrachinon

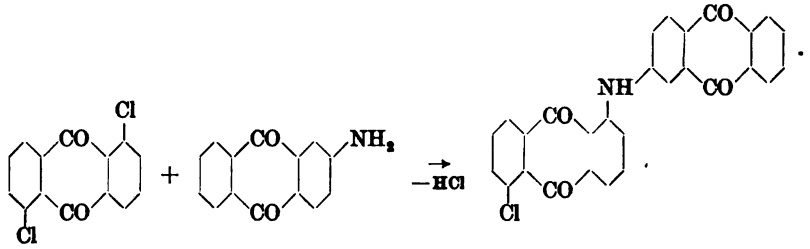


β-Aminoanthrachinon α-Chloranthrachinon α, β-Dianthrachinonylamin

mit 2 Mol. eines Monoaminoanthrachinons, so erhält man Dianthrachinonyldiaminoanthrachinone, welche man als Trianthrimide bezeichnet. Die gleichen Produkte erhält man umgekehrt aus 1 Mol. Diaminoanthrachinon und 2 Mol. eines Monohalogenanthrachinons:



In gleicher Weise lassen sich auch die entsprechenden Halogenderivate der Anthrachinonylamine, die sog. Halogendianthrimide erhalten, wenn man nur 1 Mol. eines Monoaminoanthrachinons mit 1 Mol. eines Dihalogenanthrachinons in Reaktion treten läßt:

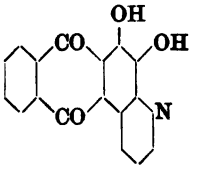


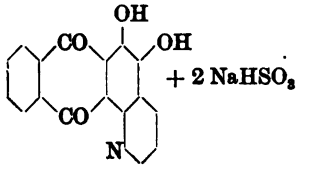
Derartige Di- und Tri-Anthrimide und ihre Derivate werden später noch in dem Abschnitt über Küpenfarbstoffe der Anthrazenreihe näher zu betrachten sein.

6. Chinoline der Anthrachinonreihe.

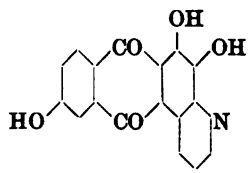
Wie bereits auf S. 320 bemerkt, gehörte das erste auf synthetischem Wege dargestellte Chinolin der Anthrachinonreihe an und wurde erhalten durch die Einwirkung von Glyzerin und Schwefelsäure auf das 3-Nitroalizarin. Das so entstehende 1, 2-Dioxyanthrachinonchinolin

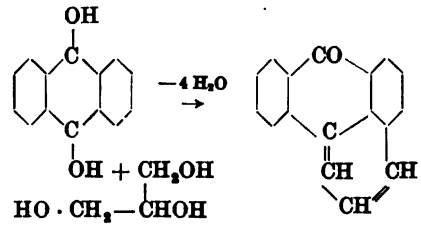
ist das Alizarinblau (1). Geht man statt vom 3-Nitroalizarin vom 4-Nitro- bzw. 4-Aminoalizarin aus, so erhält man ein isomeres Dioxyanthrachinonchinolin, dessen Bisulfitverbindung als Alizaringrün S im Handel erscheint (2). Verwendet man statt des Nitroalizarins das

(1) 

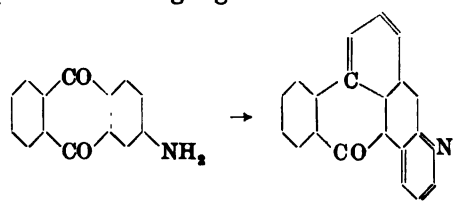
(2) 

3-Nitroflavopurpurin, so gelangt man durch dieselbe Reaktion zu dem 1, 2, 6-Trioxyanthrachinonchinolin, dem Alizarinschwarz P[1]) (als Bisulfitverbindung Alizarinschwarz S) (3). Jedoch mit der Chinolinbildung ist die Reaktionsfähigkeit des Anthrachinonmoleküls gegenüber dem Glyzerin-Schwefelsäure-Gemisch noch nicht erschöpft. Lange Zeit nach Auffindung der Chinolinsynthese wurde kürzlich die wichtige Entdeckung gemacht, daß Anthrachinon und seine Abkömmlinge mit Glyzerin unter der Einwirkung der Schwefelsäure auch noch in der Weise reagieren, daß unter Heranziehung einer Karbonylgruppe ein neuer Sechserring sich bildet, der zur Entstehung der wichtigen Benzanthrone Veranlassung gibt. Aus Anthrachinon oder besser noch aus Anthrahydrochinon + Glyzerin-Schwefelsäure bildet sich das einfachste Benzanthron in folgender Weise (4). Verwendet man an Stelle des

(3) 

(4) 

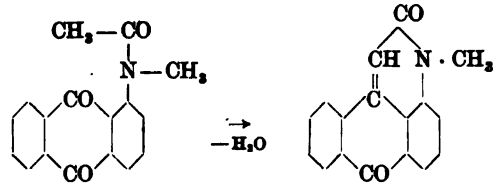
Anthrachinons das β-Aminoanthrachinon, so entstehen unter der Einwirkung von Glyzerin-Schwefelsäure zwei neue Ringe, ein Benzol- und ein Pyridinring (5). Das neue Produkt bezeichnet man als Benzanthronchinolin. Da die Benzanthrone zur Darstellung von wertvollen Küpenfarbstoffen dienen, so wird Näheres über diese interessante Klasse von Verbindungen später noch dargelegt werden.

(5) 

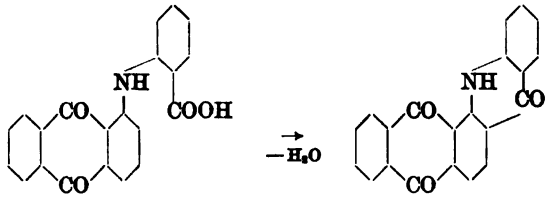
[1]) Diese beiden Farbstoffe sind nicht zu verwechseln mit dem gleichnamigen Alizarinschwarz aus 1, 5-Dinitronaphthalin (siehe S. 332).

Außer dem Pyridinring der Anthrachinonchinoline und dem neuen Benzolring der Benzanthrone sind aber noch weitere Fünfer- und Sechserringe mit dem Anthrachinonmolekül sozusagen „verschmolzen" worden. So z. B. entstehen die Anthrapyridone dadurch, daß man in Azetyl-α-Aminoanthrachinonen eine Kondensation zwischen der Methylgruppe des Azetylrestes und der Karbonylgruppe des Anthrachinonkerns herbeiführt. Es bildet sich auf diese Weise ein neuer Sechserring, der neben 5 Kohlenstoffatomen 1 Stickstoffatom enthält (1). Diese Anthrapyridone und ihre N-Alkylderivate liegen einer wichtigen Gruppe von Küpenfarbstoffen, den Algolfarbstoffen, zugrunde. Führt man bei solchen Arylidoanthrachinonen, in denen sich in o-Stellung zum mittleren Stickstoff, sei es im Aryl-, sei es im Anthrachinonrest, eine Karboxylgruppe befindet, einen Eingriff der Karboxylgruppe in den anderen aromatischen Kern herbei, so erhält man die entsprechenden Akridonderivate der Anthrachinonreihe (2)

(1)

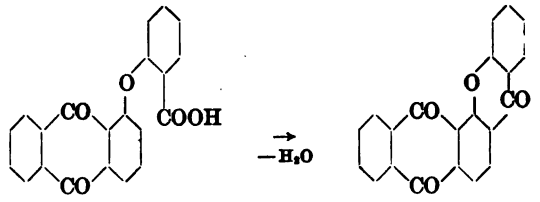


(2)

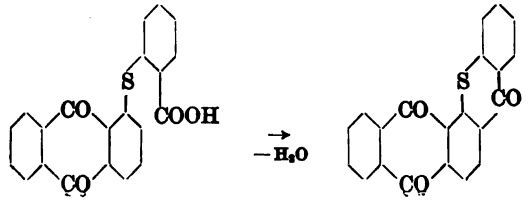


und auf analoge Weise aus den o-Karbonsäuren der Aryläther und Arylthioäther die entsprechenden Xanthon- (3) bzw. Thioxanthonabkömmlinge (4), deren Hauptbedeutung, ebenso wie bei den vor-

(3)



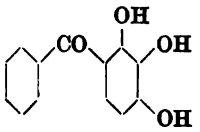
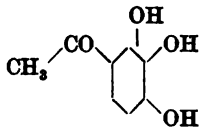
(4)



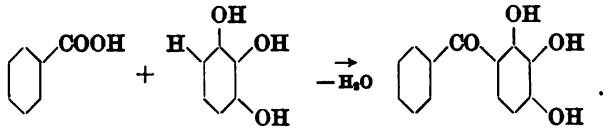
erwähnten Benzanthron- und Anthrapyridonderivaten, auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe liegt.

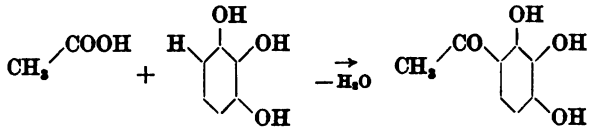
Im Anschluß an die Beizenfarbstoffe der Anthrachinonreihe sei hier eine kleine Gruppe von Farbstoffen angeführt, die unter dem gemeinsamen Namen Oxy-Ketonfarbstoffe zusammengefaßt werden. Sie stehen bezüglich ihrer Konstitution und ihres färberischen Verhaltens — sie färben auf Metallbeizen — einerseits den Oxy-Anthrachinonen, andererseits den natürlichen Pflanzenfarbstoffen der Flavonreihe nahe und verdanken ihre Fähigkeit auf Beizen zu ziehen vor allem der o-Ständigkeit mindestens zweier Hydroxylgruppen, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft der chromophoren Gruppe befinden. Als solche fungiert, wie der Name schon besagt, die CO-Gruppe.

Die bekanntesten hierher gehörigen Farbstoffe sind das Alizaringelb A (1) und das Alizaringelb C (2), von denen das eine (1) als

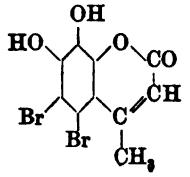
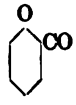
(1)  und (2) 

Benzoyl-, das andere (2) als Azetyl-Pyrogallol oder auch als Trioxy-Benzophenon (3) und als Trioxy-Azetophenon (4) bezeichnet werden kann. Die Farbstoffe entstehen in einfachster Weise durch Kondensation von Benzoesäure (3) oder Essigsäure (4) mit Pyrogallol in

(3) 

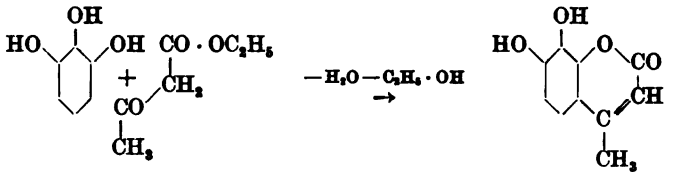
(4) 

Gegenwart von Chlorzink (siehe S. 232). Während sich insbesondere das Alizaringelb A (1) hinsichtlich seiner Konstitution sehr den Oxy-Anthrachinonen nähert, weist das Anthrazengelb (5) mehr Verwandtschaft mit den Flavonfarbstoffen auf, die sich allerdings vom γ-Pyron (6) ableiten, während das Anthrazengelb als Derivat des isomeren α-Pyrons angesehen werden kann (7). Das Anthrazengelb

(5)  (6) (7) 

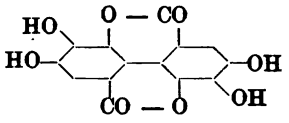
entsteht, als Cumarinderivat, durch Kondensation (1) von Pyrogallol mit Azetessigester und nachträgliche Bromierung. Schließlich seien noch zwei Farbstoffe erwähnt, die strenggenommen nicht zu den Oxyketonfarbstoffen gehören, ihnen aber nahestehen und auch aus ähnlichen Ausgangsmaterialien wie diese gewonnen werden. Während

(1)



man von Gallussäure auf dem Wege eines reinen Kondensationsverfahrens zum Rufigallol oder Hexaoxy-Anthrachinon gelangt (siehe S. 321), erhält man aus derselben Säure durch vorsichtige Oxydation einen Diphenylabkömmling, dem wir unter dem Namen Ellagsäure oder Ellagengerbsäure bei den pflanzlichen Produkten begegnen werden (siehe diese), der unter der Bezeichnung Galloflavin (2) als synthetischer Farbstoff im Handel erscheint, und der

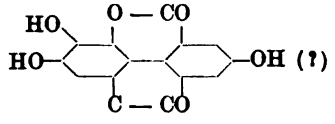
(2)



Galloflavin

mit dem auf analogem Wege aus symmetrischer Dioxybenzoesäure erhältlichen Resoflavin (3) nahe verwandt ist.

(3)



Resoflavin

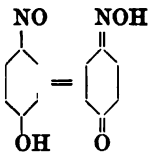
e) Nitro- und Nitrosofarbstoffe.

Die in dieser Klasse zu erwähnenden Farbstoffe sind nicht sehr zahlreich, besitzen aber dennoch sowohl ein technisches wie auch theoretisches Interesse. Sie sind gekennzeichnet durch die Anwesenheit einer Nitro- bzw. Nitrosogruppe, die die Bedeutung von chromophoren Gruppen besitzen. Die durch ihren Eintritt in aromatische Reste entstehenden Chromogene, wie z. B. Nitrobenzol, Nitronaphthalin und Nitrosobenzol sind in der Regel, wenn überhaupt, nur sehr schwach gefärbt und besitzen keinerlei Farbstoffnatur. Diese tritt erst zutage durch Einfügung weiterer auxochromer Gruppen, insbesondere durch den Eintritt der Hydroxylgruppe. Auch hier wieder ist der Farbstoffcharakter durch die relative Stellung der chromophoren und auxochromen Gruppen bedingt, und zwar sind von Wichtigkeit die

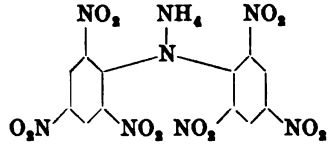
p-Stellung und, zumal für die Nitrosofarbstoffe, die o-Stellung. Die o- und p-Oxynitrosoverbindungen werden auch aufgefaßt als Chinonoxime (1), entsprechend der Tatsache, daß sie aus dem zugehörigen Chinon durch Kondensation mit Hydroxylaminchlorhydrat erhalten werden können (siehe S. 254). Neuere Untersuchungen an den Oxynitroverbindungen haben erkennen lassen, daß ähnliche Beziehungen wie zwischen der Nitrosogruppe und der Hydroxylgruppe auch zwischen den Nitrogruppen und den Hydroxylgruppen bestehen und daß das Auftreten der Farbigkeit in vielen Fällen mit einer Änderung der Konstitution verbunden ist. (Näheres darüber siehe auf S. 269.)

Obwohl auch die Aminonitroverbindungen gefärbt sind, so spielen sie doch als Farbstoffe keine Rolle, höchstens mit Ausnahme des früher im Handel befindlichen, Aurantia genannten Farbstoffes, des Ammoniumsalzes des Hexanitrodiphenylamins (2). Durch den Eintritt von

(1)



(2)

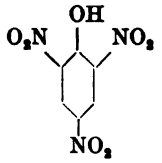


Nitrogruppen in das Molekül des Diphenylamins hat der Wasserstoff der Iminogruppe eine derartige Azidität erlangt, daß er durch Metalle und Ammoniak ersetzbar ist.

a) Die Nitrofarbstoffe.

Von technischem Interesse sind heute wohl nur noch die folgenden: Die Pikrinsäure, das Martiusgelb und das Naphtholgelb S. Die Nitrofarbstoffe haben hauptsächlich seit der Entdeckung der Tartrazinfarbstoffe (siehe S. 391f.), die ihnen an Echtheit und Reinheit des Farbentones überlegen sind, einiges von ihrer Bedeutung verloren. Sie kommen im übrigen nur als Säurefarbstoffe für das Färben von Wolle und Seide in Betracht. Die Pikrinsäure (3) oder das 2, 4, 6-Tri-

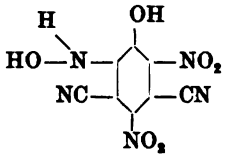
(3)

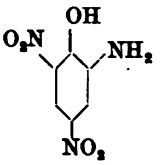


Pikrinsäure

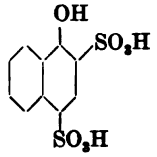
nitrophenol wurde früher dargestellt durch Nitrierung von Phenol oder dessen Sulfonsäuren. In neuerer Zeit dürfte dieses Verfahren verlassen worden sein zugunsten eines anderen, welches ausgeht vom Monochlorbenzol, das durch weitere Nitrierung und Verseifung in Pikrinsäure übergeführt werden kann (siehe S. 82). Die Pikrinsäure färbt auf Wolle und Seide ein zwar schönes, aber nicht sehr echtes Gelb und geht unter der Wirkung von Zyankalium in das Kaliumsalz der sog. Iso-

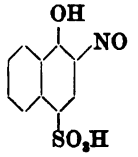
purpursäure von der Konstitution (1) über. Durch partielle Reduktion der Pikrinsäure erhält man das 4, 6-Dinitro-2-Aminophenol (2), die sog. Pikraminsäure, die als Diazokomponente für die Herstellung von beizenziehenden o-Oxyazofarbstoffen (siehe S. 385) vielfach Anwendung findet.

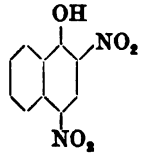
(1) 

(2) 

Bei der Nitrierung des α-Naphthols erhält man das 2, 4-Dinitro-α-Naphthol. Doch verläuft die direkte Nitrierung ebensowenig wie beim Phenol genügend glatt, und man stellt deshalb auch hier, wie bei dem älteren Verfahren zur Darstellung der Pikrinsäure, zunächst die entsprechende α-Naphthol-2, 4-Disulfonsäure (3) dar, welche bei der Nitrierung in wässeriger Lösung leicht die Sulfogruppen gegen Nitrogruppen austauscht (siehe S. 122). Ein anderes Verfahren zur Darstellung des 2, 4-Dinitro-α-Naphthols besteht darin, daß man die 1, 4-Naphtholsulfonsäure nitrosiert zur 2-Nitroso-1, 4-Naphtholsulfonsäure (4) und diese dann durch Nitrierung in den Dinitrofarbstoff, das Martiusgelb (5) überführt. Auch das Martiusgelb hat heute nur geringe

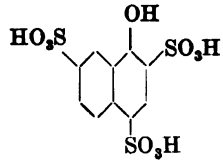
(3) 

(4) 

(5) 

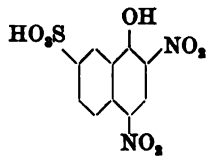
Bedeutung. Es wird wegen seiner verhältnismäßigen Ungiftigkeit vielfach zum Färben von Nahrungsmitteln verwendet. Ein Hauptübelstand, der seine färberische Verwendung einschränkt, ist die Schwerlöslichkeit der freien Farbstoffsäure in Wasser.

Einen großen Fortschritt ihm gegenüber bedeutete seinerzeit die Erfindung des Naphtholgelb S, der Monosulfonsäure des Martiusgelb. Zu seiner Darstellung verfährt man in der Weise, daß man α-Napthol unter solchen Bedingungen sulfoniert, daß die Sulfonierung nicht nur in der 2- und 4-Stellung stattfindet, sondern daß eine Sulfogruppe auch in den von der Hydroxylgruppe nicht substituierten Kern eintritt, und zwar erfolgt die Substitution bei höheren Temperaturen vorwiegend in der 7-Stellung. Das so erhaltene Sulfonierungsgemisch, welches vorwiegend die 1, 2, 4, 7-Naphtholtrisulfonsäure (6) enthält, reagiert unter

(6) 

der Einwirkung von heißer Salpetersäure in der Weise, daß die Sulfogruppen in der 2- und 4-Stellung durch Nitrogruppen ersetzt werden, während die Sulfogruppe im anderen Kern, also z. B. in 7-Stellung, erhalten bleibt und dadurch dem Farbstoff (Kaliumsalz der 2, 4-Dinitronaphthol-7-Sulfonsäure) (1) die für färberische Zwecke erforder-

(1)



liche Wasserlöslichkeit verleiht. Auch die durch die Affinität zur Wolle bedingte Echtheit scheint durch das Vorhandensein einer Sulfogruppe eine Erhöhung zu erfahren.

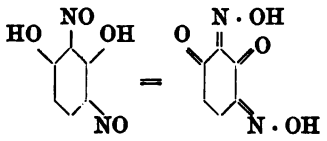
Im Anschluß an diese Nitrofarbstoffe für Wolle seien hier noch kurz besprochen

b) Die Nitrosofarbstoffe.

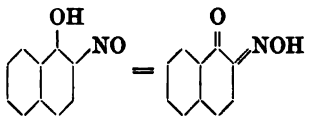
Wie in den Nitrofarbstoffen, so spielt auch in den Nitrosofarbstoffen die zum Chromophor o-ständige Hydroxylgruppe eine wesentliche Rolle. p-Nitrosophenole scheinen nach den bisherigen Erfahrungen als Farbstoffe nicht geeignet zu sein. Die Bedeutung der Nitrosofarbstoffe liegt in ihrer Verwendung als Beizenfarbstoffe, welche sich gründet auf der Fähigkeit der o-Nitrosophenole, mit Metalloxyden — hier kommen vor allem die Oxyde des Eisens, Chroms und Nickels in Betracht — echte und wertvolle Lacke zu bilden. Die wichtigsten Nitrosofarbstoffe sind:

1. Das Dinitrosoresorzin, das Solid- oder Echtgrün, von der Formel (2), welches erhalten wird durch die Einwirkung von 2 Mol. Sal-

(2)



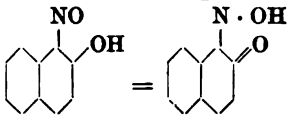
(3)



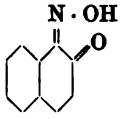
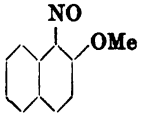
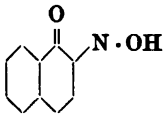
petriger Säure auf 1 Mol. Resorzin. In diesem Farbstoff haben wir zweimal o-ständige Nitroso- und Hydroxylgruppen; er stellt also ein Bis-Chinonoxim dar, ein Umstand, der die deutlich ausgeprägten färberischen Eigenschaften der Verbindung leicht erklärt. Das Echtgrün dient vor allem als Beizenfarbstoff in der Baumwollfärberei und -druckerei.

Zwei weitere Farbstoffe sind das Gambin R und Y, welche erhalten werden durch Nitrosierung von α- und β-Naphthol. Von den bei der Nitrosierung des α-Naphthols erhältlichen zwei isomeren Nitroso-α-Naphtholen ist als Farbstoff nur das o-Nitrosonaphthol von der Konstitution (3) brauchbar. Bei der Nitrosierung des β-Naphthols ist nur

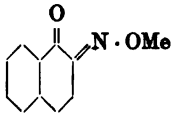
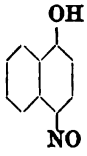
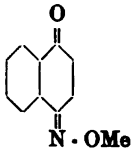
die Entstehung eines einzigen 1-Nitroso-2-Naphthols möglich (1). Über die Konstitution der freien Nitrosonaphthole und ihrer Salze hat

(1) 

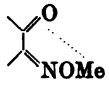
Sluiter die folgenden Ansichten geäußert: Das braune Nitroso-β-Naphthol (2) ist ein Oxim, dessen Salze Nitrosokörper (3) sind. Das gelbe 2-Nitroso-α-Naphthol (4) ist ein Oxim, dessen Salze (5) sich

(2)  (3)  (4) 

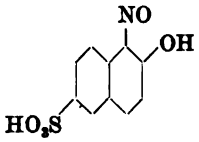
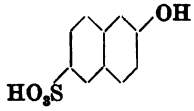
gleichfalls von einem Oxim ableiten. Das weiße 4-Nitroso-α-Naphthol (6) ist ein Nitrosokörper, dessen Salze von einem Oxim (7) abzuleiten sind.

(5)  (6)  (7) 

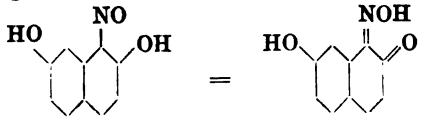
Inwieweit den beim Färben der gebeizten Faser entstehenden Metalllacken eine den Formeln (8) entsprechende Konstitution zukommt, muß dahingestellt bleiben.

(8) oder 

In neuerer Zeit hat das 1-Nitroso-2-Naphthol oder Gambin Y für den Baumwolldruck erhöhte Bedeutung erlangt, während zum Färben der Wolle eine Sulfonsäure, das Naphtholgrün B, von der Konstitution (9), die durch Nitrosierung der 2, 6-Naphtholsulfonsäure Schäffer (10) erhältlich ist, Anwendung findet, und zwar in Form des grünen Eisenlacks.

(9)  (10) 

Ein aus 2, 7-Dioxynaphthalin durch Nitrosierung entstandenes 1-Nitroso-2, 7-Dioxynaphthalin, das den Namen Dioxin (11) führt, scheint von untergeordneter technischer Bedeutung zu sein.

(11) 

f) Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe sind gekennzeichnet durch die chromophore zweiwertige Azogruppe, —N_2—, die in der Regel mit zwei aromatischen Resten verknüpft ist. Eine kleine Gruppe von brauchbaren Azofarbstoffen enthält je einen aromatischen und einen aliphatischen Rest, während die Azoverbindungen mit zwei aliphatischen Resten (siehe S. 268) technisch ohne Bedeutung sind. Die durch die Verbindung der Azogruppe mit aromatischen und aliphatischen Resten entstehenden Azokörper, wie z. B. das Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$, kann man als Chromogene bezeichnen[1]). Zu eigentlichen brauchbaren Azofarbstoffen werden diese Chromogene in der Regel erst durch den weiteren Eintritt auxochromer Gruppen (siehe S. 245) in das aromatische oder aliphatische Radikal. Hiervon soll weiter unten noch die Rede sein.

Eine große Variationsmöglichkeit auf dem Gebiet der Azofarbstoffe ergibt sich dadurch, daß die chromophore Azogruppe nicht nur einmal, sondern zwei-, dreimal und noch öfter in einem Farbstoffmolekül enthalten sein kann, wonach man die entsprechenden Farbstoffe als Mono-, Dis-, Tris-, Tetrakis-, Pentakis-, Hexakis- usw. Azofarbstoffe bezeichnet. Als aromatische Komponenten kommen nicht nur Benzol- und Naphthalinreste, sondern auch ihre Homologen und eine große Zahl anderer Substitutionsprodukte in Betracht, woraus sich ohne weiteres auf mathematischem Wege die unabsehbare Zahl der Azofarbstoffe ableiten läßt.

Was die Methoden zur Darstellung der Azokörper anlangt, so kommen für die Technik etwa die folgenden fünf in Betracht:

1. Die Darstellung von Azoverbindungen durch Reduktion von Nitroverbindungen gemäß dem Schema:

$$R \cdot NO_2 + O_2N \cdot R \xrightarrow{-O_4} R \cdot N = N \cdot R$$

$$\text{bzw.} \quad R \cdot NO_2 + O_2N \cdot R' \xrightarrow{-O_4} R \cdot N = N \cdot R.'$$

Im ersteren Falle entstehen symmetrische, im letzteren unsymmetrische Azoverbindungen.

2. Gewisse Azoverbindungen der Naphthalinreihe lassen sich darstellen durch Einwirkung von Schwefliger Säure oder schwefligsauren Salzen auf Diazoniumverbindungen, z. B. gemäß dem Schema:

$$R \cdot \overset{Cl}{\overset{|}{N}} \equiv N + N \equiv \overset{Cl}{\overset{|}{N}} \cdot R + SO_2 + 2H_2O \rightarrow R \cdot N = N \cdot R + N_2 + 2HCl + H_2SO_4.$$

3. Eine dritte Methode beruht auf der Kondensation von Nitrosoverbindungen mit primären Aminen (siehe S. 183):

$$R \cdot NH_2 + ON \cdot R' \xrightarrow{-H_2O} R \cdot N = NR'.$$

---

[1]) Der Ausdruck „Chromogene" findet in letzter Zeit hie und da eine mißbräuchliche Anwendung an Stelle des Begriffes Azokomponente. Es wäre zu wünschen, daß Bezeichnungen, die bisher allgemein ganz bestimmten Verbindungen vorbehalten worden sind, nicht willkürlich auf Substanzen Anwendung finden, denen sie nicht zukommen.

Sie findet in vereinzelten Fällen auch für die Farbstoffdarstellung Anwendung (s. S. 390).

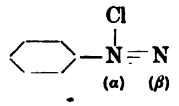
4. Eine vierte Methode beruht auf der Einwirkung von Alkali oder Säuren auf Hydrazo-N-Sulfonsäuren gemäß dem Schema:

$$R \cdot NH \cdot N(SO_3Na) \cdot R' \rightarrow R \cdot N = N \cdot R' + NaHSO_3.$$

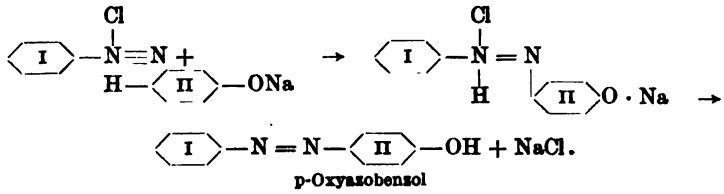
Die Hydrazo-N-Sulfonsäuren entstehen in gewissen Fällen bei der Einwirkung von aromatischen Hydrazinen auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen in Gegenwart von Sulfiten (vgl. S. 197) und umgekehrt auch durch Anlagerung von Bisulfit an Azogruppen:

$$R \cdot N = N \cdot R' + NaHSO_3 \rightarrow R \cdot NH \cdot N(SO_3Na)R'.$$

5. Bei weitem die wichtigste Methode zur Darstellung von Azoverbindungen ist die Methode des Diazotierens und Kombinierens oder Kuppelns. Über die Methode des Diazotierens ist bereits auf S. 213 ff. das Nötigste ausgeführt worden. Ein Kupplungsvorgang, z. B. die Kupplung des diazotierten Anilins (des Benzol-Diazoniumchlorids) (1)

(1) 

mit 1 Mol. Phenolnatrium, $C_6H_5 \cdot ONa$, sei durch das folgende Schema angedeutet:

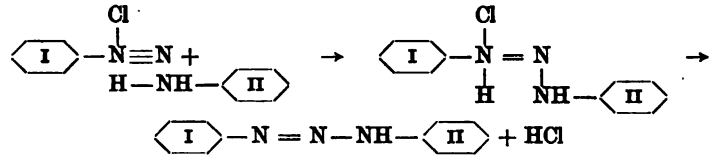


Unter Kuppeln oder Kombinieren versteht man also einen synthetischen Vorgang, bei dem eine kupplungsfähige Substanz, eine sog. Azokomponente, an die beiden dreifach gebundenen Stickstoffatome der Diazoniumverbindung angelagert wird, wodurch die zweiwertige Azogruppe —N = N— mit einer Stickstoffdoppelbindung entsteht. Die Auffassung des Kupplungsvorganges als einer Anlagerungs- und nicht als einer sog. Austauschreaktion machte es auch leicht verständlich, warum der angekuppelte Rest — $C_6H_4 \cdot OH$ des Phenols nicht mit dem α-, sondern mit dem β-Stickstoffatom des Benzoldiazoniumchlorids verknüpft erscheint.

Die Möglichkeiten der Verknüpfung einer Diazokomponente mit einer Azokomponente sind aber durch das oben angegebene Schema nicht erschöpft. Betrachten wir das folgende Schema, bei dem es sich um

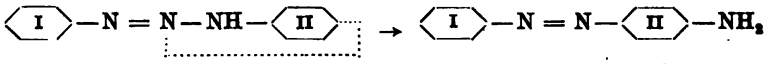
die Kupplung des diazotierten Anilins mit 1 Mol. Anilinbase handelt (1), so sehen wir, daß die Verknüpfung des β-ständigen Stickstoffatoms mit dem aromatischen Rest nicht in der p-Stellung zur NH_2-Gruppe erfolgt, sondern daß der Stickstoff der Aminogruppe selbst mit dem β-Stickstoff der Diazoniumverbindung verbunden ist. Während also bei der Kupplung des Phenolnatriums mit dem Benzoldiazoniumchlorid

(1)



die Azogruppe in den Benzolkern, und zwar in p-Stellung zur OH-Gruppe eingegriffen hat, vollzieht sich der Eingriff der Azogruppe bei dem Anilin in wesentlich anderer Weise, nämlich an der Aminogruppe. Die dadurch entstandene Verbindung, das sog. Diazoaminobenzol, kann nun aber unter gewissen Bedingungen in eine isomere Verbindung, das p-Aminoazobenzol, übergeführt werden (2), so

(2)



Diazoaminobenzol — p-Aminoazobenzol

daß eine dem p-Oxyazobenzol (siehe oben) analoge Verbindung entsteht. Man kann daher das Diazoaminobenzol ansehen als ein Zwischenprodukt bei der Kupplung der Diazoniumverbindung mit dem Anilin, welches weiterhin durch Umlagerung in den normalen Azofarbstoff übergeht. Der Übergang der Diazoaminoverbindung in die Aminoazoverbindung vollzieht sich im eben genannten Falle verhältnismäßig sehr langsam, und dieser Umstand ermöglicht die Isolierung jenes Zwischenkörpers. Man darf vermuten, daß auch bei anderen Kupplungsvorgängen analoge Diazoaminoverbindungen als Zwischenphasen auftreten, daß ihre Umwandlung in den normalen Aminoazofarbstoff sich aber so rasch vollzieht, daß die Isolierung jener Zwischenkörper entweder nur schwierig oder überhaupt nicht möglich ist. Den Diazoaminoverbindungen entsprechen die Diazooxyverbindungen. Auch diese sind in letzter Zeit aufgefunden worden, und es unterliegt keinem Zweifel, daß gewisse aromatische Hydroxylverbindungen, wie z. B. die Salizylsäure oder die β-Naphtholdisulfonsäure 2, 6, 8 (G-Salz), über die entsprechenden Diazooxyverbindungen hinweg Oxyazofarbstoffe liefern (vgl. auch S. 125). Im allgemeinen ist die Reaktion zwischen Diazokomponenten und Azokomponenten durch raschen und glatten Verlauf ausgezeichnet, derart, daß man von dieser Reaktion Gebrauch machen kann bei der quantitativen Bestimmung der Azokomponenten. Es ist auf der anderen Seite aber lehrreich zu sehen, in welch eigentümlicher Weise diese Reaktion von den Reaktionsbedingungen abhängig ist, so daß gewisse, unter normalen Bedingungen sehr rasch

verlaufende Kupplungsvorgänge leicht zum Stillstand gebracht oder überhaupt verhindert werden können durch solche Änderungen der Reaktionsbedingungen, die man im allgemeinen auf anderen Gebieten als unerheblich ansehen würde. Insbesondere sind Mineralsäuren schon bei verhältnismäßig geringer Konzentration geeignet, Azokupplungen in sehr erheblichem Maße zu beeinträchtigen oder unmöglich zu machen (siehe S. 207).

Die Diazokomponenten weisen unter sich nicht nur bezüglich ihrer Beständigkeit, wie bereits auf S. 216 bemerkt, große Unterschiede auf, sondern auch bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber den Azokomponenten. Es gibt Diazokomponenten, also primäre Amine, deren Diazoniumverbindungen außerordentlich träge reagieren. Es gibt andere, die eine mittlere Reaktionsfähigkeit aufweisen und wiederum andere, welche durch ein sehr großes Reaktionsvermögen ausgezeichnet sind, wie z. B. die Diazoverbindungen aus p-Nitranilin, Sulfanilsäure, p-Amino-Azetanilid usw.

Was andererseits die Azokomponenten anlangt, so hat sich gezeigt, daß unter normalen Verhältnissen nur solche aromatische Verbindungen, welche auxochrome Gruppen besitzen, der Kupplung mit Diazoniumverbindungen fähig sind. Diese auxochromen Gruppen (OH, NH_2, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Alkaryl und die entsprechenden tertiären Aminogruppen) machen bei der Kupplung ihren Einfluß auch noch insofern geltend, als sie für den Ort, an welchem die Azogruppe in den aromatischen Kern eingreift, den Ausschlag geben. Nach allen bisherigen Erfahrungen wandert die Azogruppe (falls sie in den aromatischen Kern und nicht in die auxochrome Gruppe selbst eintritt) ausschließlich in o- oder p-Stellung zur auxochromen Gruppe. Hierbei ist im allgemeinen die p-Stellung gegenüber der o-Stellung bevorzugt. Ist die p-Stellung besetzt, so tritt die Azogruppe in die o-Stellung, in der Regel aber mit einer merklich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit. Dies macht sich in sehr deutlicher Weise bemerkbar z. B. bei p-Toluidin, das nur mit Schwierigkeiten, übrigens auf dem Wege über die entsprechende Diazoaminoverbindung, den normalen o-Azofarbstoff liefert. β-Naphthol, β-Naphthylamin und ihre Abkömmlinge besitzen zwar zwei o-Stellungen, aber keine p-Stellung. Hier hat jedoch die Erfahrung gelehrt, daß von den beiden o-Stellungen nur die 1-Stellung für die Azokupplung in Betracht kommt. Ist die 1-Stellung bereits durch andere Substituenten ersetzt, so findet entweder überhaupt keine Kupplung statt oder die Kupplung erfolgt unter Eliminierung des Substituenten in der 1-Stellung. In einzelnen Fällen läßt sich bei den β-Naphtholabkömmlingen, z. B. bei der 2, 1-Naphtholsulfonsäure (siehe S. 125), als Zwischenphase die entsprechende Diazooxyverbindung nachweisen, ehe durch Eliminierung des Substituenten in 1 die Bildung des normalen Oxyazofarbstoffs erfolgt. Bemerkt sei, daß die p-Azofarbstoffe als solche in der Regel von geringerem färberischem

Werte sind als die entsprechenden o-Azofarbstoffe. Die große technische Bedeutung der p-Aminoazofarbstoffe liegt in ihrer Fähigkeit, unter der Einwirkung von Nitrit in sog. Diazoazoverbindungen überzugehen, die durch Kupplung mit geeigneten Azokomponenten die Herstellung von sekundären Dis- bzw. Polyazofarbstoffen ermöglichen (siehe unten).

Hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit unterscheiden sich die Azokomponenten sehr erheblich. Die primären Amine der Benzolreihe reagieren im allgemeinen ziemlich träge, und es läßt sich die obenerwähnte Zwischenphase der Diazoaminoverbindungen bei ihnen in der Regel leicht nachweisen. Etwas leichter schon reagieren die Phenole der Benzolreihe; die Amino- und Oxyverbindungen der Naphthalinreihe reagieren am leichtesten und sind auch in technischer Beziehung die wichtigsten.

Sehr eigenartig ist die Veränderung der Reaktionsfähigkeit infolge der Einführung von Azylresten in auxochrome Gruppen, z. B.:

$$R \cdot NH_2 \text{ oder } R \cdot OH \rightarrow R \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \text{ oder } R \cdot O \cdot CO \cdot CH_3.$$

Es wird die Kombinationsfähigkeit der Amine und Phenole durch solche Reste vollkommen aufgehoben und dadurch die Azofarbstoffbildung durch Kupplung mit einer Diazoniumverbindung unmöglich gemacht. Die Alkylierung oder ganz allgemein der Ersatz von Wasserstoff in auxochromen Gruppen durch Alkyl-, Aryl- und Alkarylreste hat eine sehr verschiedene Wirkung, einerseits bei aromatischen Aminen, andererseits bei aromatischen Phenolen. Im allgemeinen weisen die sekundären und tertiären Amine mindestens das gleiche Kupplungsvermögen auf wie die ihnen entsprechenden primären Verbindungen. Bei den Phenoläthern dagegen, z. B. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, wird die Kupplungsfähigkeit in derselben Weise wie durch die Azylierung aufgehoben.

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft vieler Azokomponenten ist ihre Fähigkeit, nicht nur mit 1 Mol. einer Diazoverbindung zu einem Monoazofarbstoff zusammenzutreten, sondern unter geeigneten Bedingungen die Azogruppe zwei-, ja dreimal aufzunehmen, was die Entstehung von Dis- (und Tris-) Azofarbstoffen aus 1 Mol. einer Azokomponente und 2 (bzw. 3) Mol. einer Diazokomponente ermöglicht. Von dieser Fähigkeit der Azokomponenten wird, wie wir später sehen werden, technisch Gebrauch gemacht insbesondere bei der Darstellung der sog. primären Disazofarbstoffe.

Im allgemeinen erfolgt die Darstellung der Azofarbstoffe in der Weise, daß man zu einer Lösung oder Suspension der Azokomponente die Lösung oder Suspension der Diazokomponente einlaufen läßt. Dies muß jedoch mit einer gewissen Vorsicht und unter Innehaltung gewisser Bedingungen erfolgen, insbesondere dann, wenn die Azokomponente mit mehr als 1 Mol. der Diazokomponente zu reagieren vermag. Vor allem ist auch durch fortgesetzte Tüpfelproben darauf zu achten, daß nicht ein Überschuß an Diazoniumverbindung im Reaktions-

gemisch vorhanden ist, der leicht zu einer teilweisen Zerstörung und Verunreinigung des schon vorhandenen Farbstoffes führt. Es empfiehlt sich im Gegenteil in der Regel, die Azokomponente in geringem Überschuß anzuwenden.

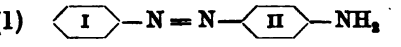
Einteilung der Azofarbstoffe.

Wie bereits oben angedeutet, lassen sich die Azofarbstoffe — rein äußerlich betrachtet — je nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Azogruppen einteilen in Mono-, Dis-, Tris-, Tetrakis- usw. Azofarbstoffe.

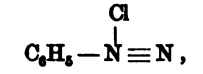
Wenden wir uns zunächst der Betrachtung der

Monoazofarbstoffe

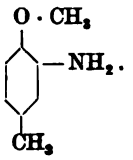
zu. An einem Monoazofarbstoff, z. B. dem Aminoazobenzol (1), unterscheiden wir die chromophore Gruppe N_2, das Chromogen $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ und die auxochrome Gruppe NH_2. Den Grund für die Tat-

(1) 

sache, daß sich die auxochrome Gruppe in p-Stellung zur Azogruppe befindet, haben wir bereits erkannt, und zwar in der Fähigkeit der Aminogruppe des Anilins, bei der Kupplung mit der Diazoniumverbindung:



bzw. bei der nachfolgenden Umlagerung, die Azogruppe in die p-Stellung zu lenken. Der Umstand, daß nur solche aromatische Verbindungen, welche eine auxochrome Gruppe enthalten, zur Azokupplung befähigt sind (siehe S. 354), gestattet auch einen Rückschluß auf die Art und Weise, wie der Azofarbstoff entstanden ist. Ist im Azofarbstoff nur eine auxochrome Gruppe enthalten, so gehört derjenige aromatische Kern der Azokomponente an, welcher die auxochrome Gruppe trägt, im vorliegenden Fall also der mit II bezeichnete Benzolkern, und es ist die andere, scheinbar in Betracht kommende Möglichkeit, daß der Azofarbstoff in der Weise entstanden wäre, daß etwa p-Phenylendiamin einseitig diazotiert und mit Benzol gekuppelt wurde, unter gewöhnlichen Verhältnissen ausgeschlossen. Daß das Aminoazobenzol nicht unmittelbar durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Anilin entstanden ist, sondern über die Zwischenphase des Diazoaminobenzols, wurde bereits oben erwähnt. Ähnlich wie Anilin verhalten sich die Homologen und Analogen der Benzolreihe, wie o-Toluidin, p-Xylidin, o-Anisidin und das Cresidin von der Formel (2).

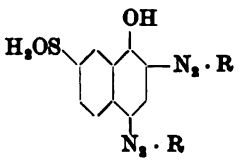


Alle diese Amine liefern über die entsprechenden Diazoaminoverbindungen hinweg mehr oder minder leicht p-Aminoazofarbstoffe, die, wie wir später sehen werden, als Zwischenprodukte für die Darstellung von sekundären Disazo- und Trisazofarbstoffen von großer Bedeutung sind.

α- und β-Naphthylamin und ihre Abkömmlinge liefern ebenso wie Phenol sowie α- und β-Naphthol und ihre Abkömmlinge in der Regel sofort die entsprechenden normalen Azofarbstoffe. α-Naphthylamin kuppelt wohl ausschließlich in p-Stellung und ist daher wegen seiner Billigkeit als Zwischenkörper für sekundäre Dis- und Trisazofarbstoffe, ebenso wie die obenerwähnten Anilinderivate, von großer Bedeutung (siehe S. 373f.); α-Naphthol kombiniert je nach den Bedingungen vorwiegend in p-, aber auch in o-Stellung. Außerdem liefert es Disazofarbstoffe, bei denen die Azogruppen gleichzeitig in o- und in p-Stellung enthalten sind. Von großer, für die technische Darstellung und Verwendung von Azofarbstoffen entscheidender Bedeutung ist die Stellung der Sulfogruppen in den Naphthol-, Naphthylamin-, Aminonaphthol-, Dioxynaphthalin- und Naphthylendiaminsulfonsäuren, insofern als die Sulfogruppen je nach ihrer Stellung nicht nur den Farbenton bestimmen, sondern auch für den Ort, an welchem die Azogruppe in den Kern eintritt, von maßgeblichem Einfluß sind.

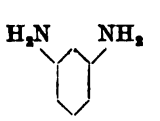
Daß z. B. aus der 1, 2-Naphtholsulfonsäure ein p-Azofarbstoff entsteht, ist nach dem oben auf S. 354 Gesagten selbstverständlich. Fraglich könnte es erscheinen, an welcher Stelle die Diazoniumverbindung bei der Kupplung in die 1, 3-Naphtholsulfonsäure eingreift. Die Erfahrung hat gelehrt, daß dieser Eintritt ausschließlich in o-Stellung erfolgt, und diese Tatsache ist von großer Bedeutung für die 1, 3-Naphtholsulfonsäure und ihre Derivate, da wie erwähnt die p-Oxyazofarbstoffe der Naphthalinreihe in der Regel wertlos sind. Bei der 1, 4-Naphtholsulfonsäure kommt nur die o-Stellung für den Eintritt der Azogruppe in Betracht. Überraschenderweise hat sich auch bei der 1, 5-Naphtholsulfonsäure gezeigt, daß die in der 5-Stellung befindliche Sulfogruppe den Eintritt der Azogruppe in die 4-Stellung nicht zuläßt und auf diese Weise die Entstehung eines o-Oxyazofarbstoffes herbeiführt, was für die technische Verwendbarkeit der 1, 5-Naphtholsulfonsäure von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die 1, 6-, 1, 7- und 1, 8-Naphtholsulfonsäuren liefern alle drei die entsprechenden p-Oxyazofarbstoffe, anscheinend neben o, p-Disazofarbstoffen, z. B. (1). Jedenfalls ist es nicht möglich, einheitliche o-Oxyazofarbstoffe aus ihnen zu gewinnen, und daher sind die ebengenannten Säuren technisch für die Azofarbstoffdarstellung wertlos.

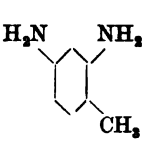
(1)



Dieselben Regeln, die soeben für die Kupplung der isomeren Naphtholsulfonsäuren aufgestellt wurden, daß nämlich eine Sulfogruppe in 3- und 5-Stellung den Eintritt der Azogruppe in 2-Stellung bewirkt, gilt auch für die entsprechenden Naphthylamin-, Aminonaphthol-, Dioxynaphthalin- und Naphthylendiaminsulfonsäuren. Der Einfluß einer Sulfogruppe auf das periständige Wasserstoffatom, dem wir bereits bei der 1,5-Naphtholsulfonsäure begegneten und der sich darin äußert, daß dieses Wasserstoffatom nicht durch die Azogruppe ersetzt wird, macht sich in mehr oder minder abgeschwächter Weise auch bei der 2, 8-Naphthol- und -Naphthylaminsulfonsäure bemerkbar, ebenso bei der 2, 6, 8-Naphthol- und -Naphthylamindisulfonsäure. Die 2, 8-Naphtholsulfonsäure kuppelt wesentlich langsamer wie z. B. die isomere 2, 6-Naphtholsulfonsäure und die 2, 6, 8-Naphtholdisulfonsäure ganz erheblich langsamer wie die isomere 2, 3, 6-Naphtholdisulfonsäure, derartig, daß man von der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit dieser beiden Säuren gegenüber den Diazoniumverbindungen Gebrauch machen kann, um eine Trennung dieser Isomeren herbeizuführen. Die 2, 8-Naphthylaminsulfonsäure kuppelt nur noch mit sehr energisch reagierenden Diazokomponenten, wobei sich die Entstehung von Diazoaminoverbindungen sehr leicht nachweisen läßt. Die 2, 6, 8-Naphthylamindisulfonsäure kuppelt selbst mit den energischsten Diazokomponenten so träge, daß man von dieser Säure als Azokomponente technisch keinen Gebrauch macht, während man sie als Diazokomponente sehr wohl verwenden kann (vgl. auch S. 126f. und S. 135).

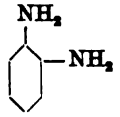
Was die Beschaffenheit des Reaktionsmediums bei der Azofarbstoffkupplung anlangt, so kuppeln Phenole und ihre Derivate am leichtesten in alkalischen Medien (Natronhydrat, Kalziumhydrat, Soda, in seltenen Fällen Ammoniak). In vielen Fällen verläuft aber auch die Kupplung bei neutraler Reaktion (Bikarbonat und Azetat) mit hinreichender Geschwindigkeit. Die Kupplung der aromatischen Amine erfolgt zweckmäßig bei nahezu neutraler Reaktion (Bikarbonat, Kreide, Azetat) oder in schwach saurer Lösung (Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure), jedoch darf die Azidität verhältnismäßig geringe Beträge nicht überschreiten, da die meisten Amine schon bei der Azidität einer Normallösung eine sehr erhebliche Verminderung ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Diazoniumverbindungen erkennen lassen. Wesentlich leichter als die Monoamine kuppeln die m-Diamine, wie z. B. das m-Phenylendiamin (1) oder die beiden Toluylendiamine (2) und (3). Auch die Diamine und Aminooxyverbindungen der Naphthalinreihe weisen in der Regel ein merklich erhöhtes Kupplungsvermögen auf, im Vergleich zu den einfachen Amino- oder Oxyverbindungen.

(1) 

(2) 

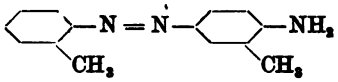
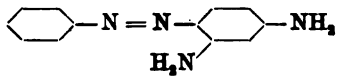
oder (3)

Wesentlich anders als die m-Diamine verhalten sich die o- und p-Diamine, z. B. (1), die eine normale Azofarbstoffbildung überhaupt nicht erkennen lassen, und zwar gilt das gleiche auch für die Derivate der Naphthalinreihe.

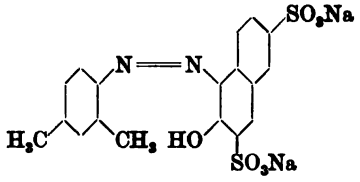
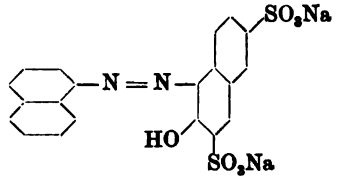
(1)  und

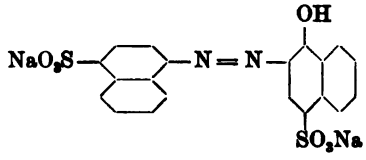
Über die Monoazofarbstoffe sei im einzelnen noch folgendes bemerkt:

Zu den ältesten Vertretern dieser Untergruppe gehören das Aminoazobenzol und Aminoazotoluol (2), die als solche wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser in der Zeugfärberei keine unmittelbare Verwendung finden, wohl aber, in Sprit gelöst, als Spritgelb zum Färben von Lacken und Fetten. Nach der Sulfonierung sind sie wasserlöslich und erscheinen unter dem Namen Echtgelb im Handel. Durch Diazotieren und Kuppeln entstehen aus ihnen sekundäre Disazofarbstoffe (siehe unten Biebricher Scharlach). Durch Kombination des Anilins mit m-Phenylendiamin entsteht das Chrysoidin (3). Während die

(2)  (3) 

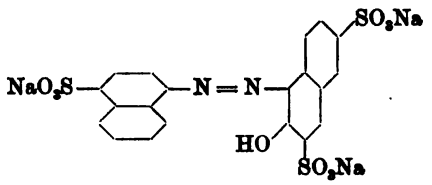
ersten Azofarbstoffe nur aus Benzolderivaten aufgebaut waren, erhielt man durch Benutzung der Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren als Azokomponenten und Diazokomponenten die wertvollen Ponceau und Bordeaux, sowie die verschiedenen Marken Echtrot, Tuchrot, Croceinscharlach, Cochenillerot, Coccin, die als Wollfarbstoffe trotz ihrer meist nicht befriedigenden Echtheit, wegen ihres schönen roten Tones eine hervorragende Bedeutung erlangten und auch heute noch, nach 30 Jahren, besitzen. Als Beispiele seien angeführt das Ponceau 2R (4) aus m-Xylidin und R-Salz, das Bordeaux R (5) aus α-Naphthylamin und R-Salz, das Echtrot C (6)

(4)  (5) 

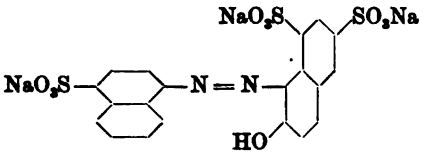
(6) 

aus Naphthionsäure und 1, 4-Naphtholsulfonsäure, das Tuchrot (1) aus Naphthionsäure und R-Salz, der Croceinscharlach 4BX (2) aus Naphthionsäure und G-Salz, das Azococheniile (3) aus o-Ani-

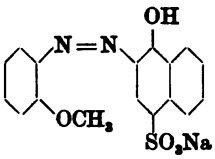
(1)



(2)

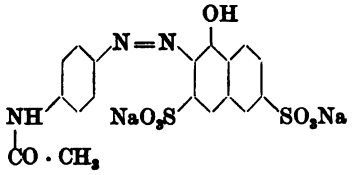


(3)

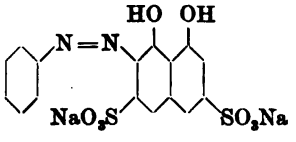


sidin und 1, 4-Naphtholsulfonsäure, das Sorbinrot (4) aus p-Aminoazetanilid und 1, 3, 6-Naphtholdisulfonsäure RG. Unter diesen Monoazofarbstoffen für Wolle nehmen eine besondere Stellung die Abkömmlinge der Chromotropsäure und der Azetyl-H-Säure ein. Es sind dies die Chromotrop- und Amidonaphtholrotfarbstoffe, die u. a. wegen ihres Egalisierungsvermögens als Nuancierfarbstoffe Verwendung finden. Als Vertreter seien hier angeführt das Chromotrop 2R (5) und das Amidonaphtholrot 6B (6). Eine weitere

(4)

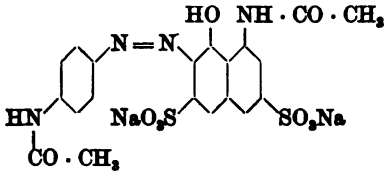


(5)

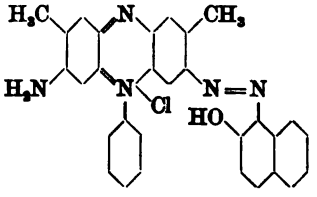


Untergruppe besonderer Art sind die Safraninazofarbstoffe, die erhalten werden durch Diazotieren von Safraninen und Kuppeln mit β-Naphthol oder anderen geeigneten Azokomponenten. Der wichtigste Farbstoff dieser Art ist das Indoinblau R (7) aus Safranin T

(6)

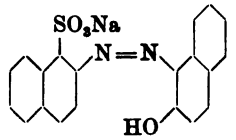


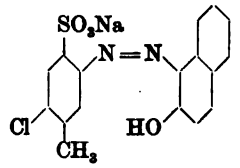
(7)



und β-Naphthol. Weniger für den Zeugdruck als für den Buch- und Steindruck usw. ist eine wichtige Gruppe von Farbstoffen bestimmt, die in Form von Pigmenten oder Lacken Verwendung finden, die als solche in Wasser meist völlig unlöslich sind und in der Regel

dadurch erzeugt werden, daß man die vorher gelösten Farbstoffe durch Zusatz anorganischer Salze und in Gegenwart weiterer anorganischer Substrate in den wasserunlöslichen Zustand überführt. Die wichtigsten Vertreter dieser Pigmentfarbstoffe sind die verschiedenen Litholrot- und Lackrotmarken, z. B. Litholrot R (1) und Lackrot C (2). Meist werden die löslichen Natriumsalze der Farbstoffe durch Chlorbarium auf Tonerde gefällt.

(1) 

(2) 

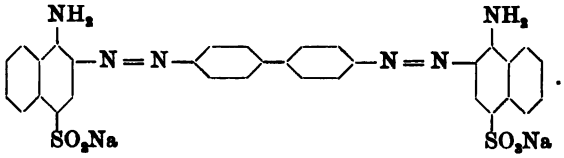
Über die wichtigen Beizenfarbstoffe einerseits aus o-Oxydiazoniumverbindungen und andererseits unter Verwendung von Salizylsäure siehe Näheres noch S. 382f.

Disazofarbstoffe.

In der Gruppe der Disazofarbstoffe unterscheidet man je nach ihrer Konstitution, die ja mit ihrer Darstellungsart unmittelbar zusammenhängt, zunächst zwei Untergruppen: primäre und sekundäre Disazofarbstoffe. Der Ausdruck „primäre Disazofarbstoffe" wurde gewählt, weil die zu dieser Untergruppe gehörigen Farbstoffe sich in der Regel in einer Operation darstellen lassen, während die sekundären Disazofarbstoffe nicht durch eine einmalige Kupplungsreaktion zu erhalten sind (siehe unten).

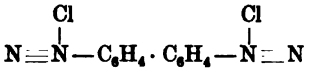
Die primären Disazofarbstoffe zerfallen wiederum in zwei Gruppen, nämlich einerseits in solche Farbstoffe, welche sich von Diazokomponenten mit zwei primären und diazotierbaren Aminogruppen ableiten, und andererseits in solche Farbstoffe, welche dadurch entstehen, daß umgekehrt die Azokomponente mit 2 Mol. derselben Diazoniumverbindung oder mit je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoniumverbindungen zu einem Disazofarbstoff zusammentritt.

Als Typus eines primären Disazofarbstoffs der ersteren Art sei das geschichtlich interessante Kongorot angeführt. Das ist der Farbstoff, der entsteht aus 1 Mol. Benzidin, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, und 2 Mol. Naphthionsäure, entsprechend der Formel:



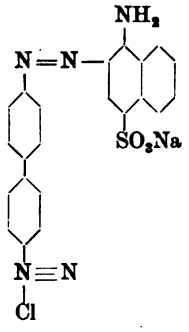
Das Benzidin gehört zu den sog. p-Diaminen im weiteren Sinne des Wortes. Die beiden im Benzidin enthaltenen primären Aminogruppen lassen sich in üblicher Weise diazotieren, und die Kupplung

mit den beiden Mol. Naphthionsäure vollzieht man zweckmäßig bei neutraler oder schwachsaurer Reaktion. Die Kombination erfolgt also z. B. in Bikarbonat oder Azetat und verläuft mit verhältnismäßiger Langsamkeit. Es entstehen offenbar eine Reihe von Zwischenkörpern, die dadurch zustande kommen, daß die Azogruppe zunächst in die Aminogruppen der Naphthionsäure eingreift und erst infolge einer Umlagerung in die o-Stellung zur Aminogruppe eintritt. Auch beteiligen sich die beiden Diazogruppen des Benzidins anscheinend nicht gleichzeitig an der Farbstoffbildung. Es entsteht wahrscheinlich ein Zwischenprodukt aus 1 Mol. diazotierten Benzidins (der sog. Tetrazoverbindung):

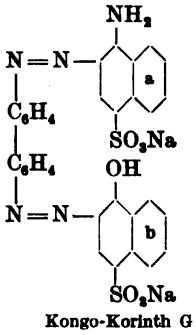


und 1 Mol. Naphthionsäure. Derartige Zwischenkörper, z. B. (1), sind von großem technischem Wert deshalb, weil sie die Bildung gemischter primärer Disazofarbstoffe gestatten. Denn läßt man derartige Zwischenkörper aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. einer Azokomponente a mit einem zweiten Mol. einer Azokomponente b zusammentreten, so erhält man gemischte primäre Disazofarbstoffe, in denen 2 Azokomponenten, a und b, etwa 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. 1, 4-Naphtholsulfonsäure, enthalten sind, entsprechend der Zusammensetzung (2), die sich technisch als wertvoll erwiesen

(1)



(2)

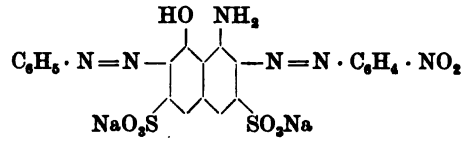


Kongo-Korinth G

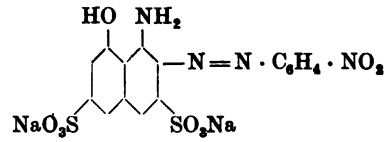
haben. Wesentlich leichter als mit Naphthylaminsulfonsäuren kuppelt die Tetrazoverbindung mit Naphtholsulfonsäuren, Dioxynaphthalinsulfonsäuren usw. (in schwach alkalischer Lösung). Aber auch mit diesen Azokomponenten lassen sich unter geeigneten Bedingungen ziemlich glatt die Zwischenkörper aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. Azokomponente herstellen. Hierbei verfährt man, abweichend von der üblichen Azokupplung, in der Weise, daß man nicht wie sonst die Azokomponente vorlegt und die Diazolösung einlaufen läßt, sondern man läßt umgekehrt unter kräftigem Rühren die Azokomponente in die Tetrazolösung einfließen, so daß sich die Tetrazolösung der Azokomponente gegenüber stets im Überschuß befindet,

was, wie leicht ersichtlich, die Entstehung eines symmetrischen Disazofarbstoffes erheblich erschwert und, bei der Auswahl geeigneter Bedingungen, so gut wie unmöglich macht.

Als Typus eines primären Disazofarbstoffes aus 1 Mol. Azokomponente und 2 Mol. Diazoniumverbindung sei das technisch wichtige Naphtholblauschwarz angeführt von der Konstitution (1), das erhalten wird durch die Kupplung der 1, 8, 3, 6-Aminonaphtholdisulfonsäure H mit 1 Mol. p-Nitranilin (diazotiert) und 1 Mol. Anilin (diazotiert).

(1) 

Eine glatte Kupplung der Komponenten zum Disazofarbstoff ist hier nur bei Innehaltung bestimmter Reaktionsbedingungen möglich. Es hat sich ziemlich allgemein gezeigt, daß derartige peri-Aminonaphtholsulfonsäuren nur dann eine gute Ausbeute an primären Disazofarbstoffen liefern, wenn man die Bedingungen derartig gestaltet, daß das erste Mol. Diazoniumverbindung ausschließlich in der o-Stellung zur Aminogruppe, also in 2-Stellung, kuppelt, während die Farbstoffbildung zu wenig befriedigenden Ergebnissen führt, wenn der zunächst entstehende Monoazofarbstoff durch Kupplung auf der sog. Naphtholseite, d. h. durch Kupplung in o-Stellung zur Hydroxylgruppe, also in 7-Stellung, entstanden ist. Man führt die demnach wünschenswerte Kupplung in o-Stellung zur Aminogruppe dadurch herbei, daß man zwar in schwach saurer, aber immerhin doch so stark saurer Lösung kuppelt, daß der Eintritt der Azogruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe ausgeschlossen ist. Hierbei entsteht im vorliegenden Falle ein Monoazofarbstoff der Konstitution (2). Alsdann stellt man

(2) 

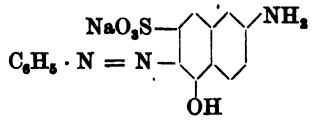
neutrale oder alkalische Reaktion her und läßt nun die Kupplung des anderen Mol. der Diazoniumverbindung mit dem Monoazofarbstoff erfolgen, die zu obigem Disazofarbstoff führt.

Die sekundären Disazofarbstoffe entstehen dadurch, daß man Monoazofarbstoffe mit diazotierbaren Aminogruppen diazotiert und mit Azokomponenten kuppelt. Von den Aminomonoazofarbstoffen, die auf dem oben angegebenen Wege durch Kupplung einer Diazoniumverbindung mit einem primären Amin entstanden sind, lassen sich nur diejenigen weiter diazotieren, bei welchen sich die Amino- und Azogruppe in p-Stellung zueinander befinden, während die o-Amino-

azofarbstoffe in der Regel für die Zwecke der Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen unbrauchbar sind, weil sie unter der Einwirkung der Salpetrigen Säure in nicht kupplungsfähige azimidartige Verbindungen übergehen.

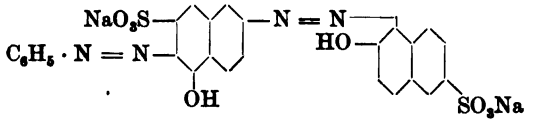
Eine besondere Stellung unter den diazotierbaren Aminomonoazofarbstoffen nehmen diejenigen ein, bei welchen sich Aminogruppe und Azogruppe auf zwei verschiedene Kerne verteilen. Derartige Monoazofarbstoffe entstehen z. B. aus solchen Aminonaphtholsulfonsäuren, in welchen sich Amino- und Hydroxylgruppe in zwei verschiedenen Kernen befinden. Unter den hierbei in Betracht kommenden Aminonaphtholsulfonsäuren sind die wichtigsten die γ-Säure und die I-Säure (siehe S. 135); weniger geeignet sind die für die Darstellung von primären Disazofarbstoffen viel benutzten peri-Aminonaphtholsulfonsäuren. Unter geeigneten Bedingungen, z. B. bei alkalischer Reaktion, sind die γ- und I-Säure ziemlich glatt in Monoazofarbstoffe überführbar, in denen die Azogruppe sich im gleichen Kern wie die Hydroxylgruppe befindet, und zwar in der o-Stellung zu ihr. Der Farbstoff aus diazotiertem Anilin und I-Säure, sodaalkalisch gekuppelt, besitzt z. B. die Konstitution (1); unter der Einwirkung von Nitrit in mineralsaurer

(1)



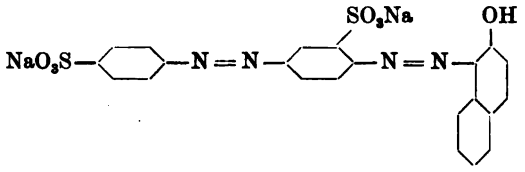
Lösung bildet sich eine Diazoniumverbindung, die bei der Kupplung, etwa mit 2, 6-Naphtholsulfonsäure, den sekundären Disazofarbstoff (2) liefern würde.

(2)



Die ersten technisch verwendeten sekundären Disazofarbstoffe wurden hergestellt aus p-Aminomonoazofarbstoffen, z. B. aus p-Aminoazobenzol und dessen Homologen und Analogen bzw. aus den entsprechen-

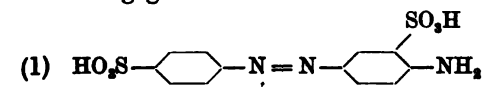
(3)



den Mono- und Disulfonsäuren. Als Typus sei der Biebricher Scharlach (3) angeführt. Als Ausgangsmaterial dient das eben genannte Aminoazobenzol:

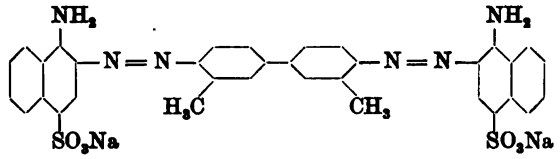
$$C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2,$$

das durch Sulfonierung mit Oleum leicht in die Aminoazobenzoldisulfonsäure (1) überführbar ist. Durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol in alkalischer Lösung erhält man den Biebricher Scharlach von der oben angegebenen Konstitution.

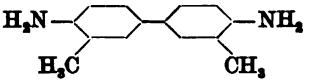
(1) 

Über die wichtigsten Typen der Disazofarbstoffe gibt die folgende Übersicht Aufschluß:

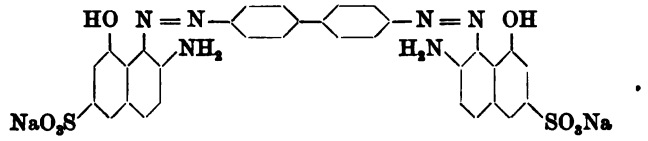
1. Primäre Disazofarbstoffe vom Typus des Kongo oder Kongorot. Dem Kongo steht das Benzopurpurin 4 B (2) nahe, das aus

(2) 

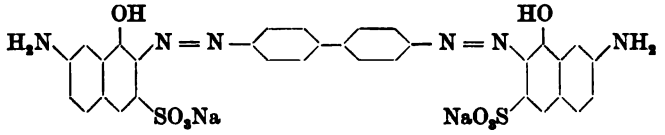
1 Mol. o-Tolidin + 2 Mol. Naphthionsäure erhalten werden kann. Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß von den isomeren Tolidinen nur das sog. o-Tolidin (3), in dem sich beide Methylgruppen in o-Stellung

(3) 

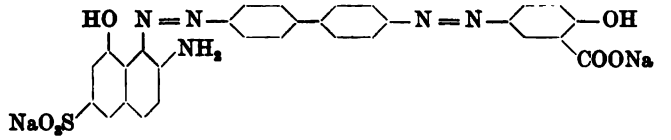
zu den Aminogruppen befinden, befähigt ist, substantive oder direkt ziehende Baumwollfarbstoffe zu liefern. Aus 1 Mol. Benzidin + 2 Mol. γ-Säure erhält man bei der Kupplung in schwach saurer Lösung das Diaminviolett N (4), bei „alkalischer" Kupplung hingegen das

(4) 

isomere Diaminschwarz RO (5), das zum „Entwickeln" eines ziemlich echten Schwarz auf Baumwolle dient (siehe unten).

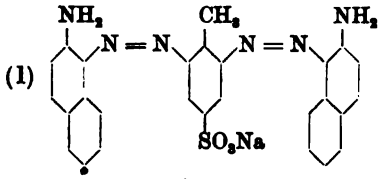
(5) 

Ein gemischter primärer Disazofarbstoff ist das wertvolle Diaminechtrot F (6), aus Benzidin, Salizylsäure und γ-Säure (sauer

(6) 

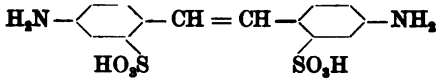
säure + 2 Mol. Nitro-m-Phenylendiamin und das Toluylenorange (1) aus Toluylendiaminsulfonsäure und 2 Mol. β-Naphthylamin.

(1)

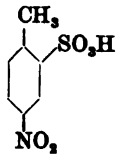


Ein p-Diamin im weiteren Sinne des Wortes, die p-Diaminostilbendisulfonsäure (2), die aus der Nitrotoluolsulfonsäure (3) durch die Einwirkung von Alkali in Gegenwart von Reduktionsmitteln leicht darstellbar ist, liefert bemerkenswerterweise gleichfalls substantive Baumwoll-

(2)

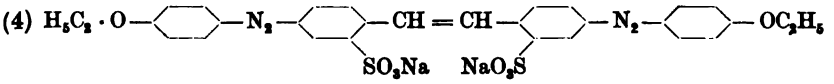


(3)



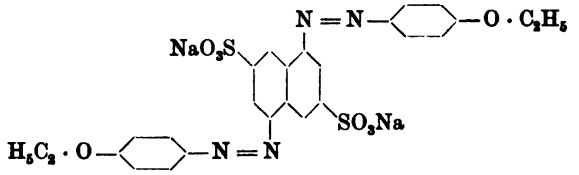
farbstoffe, von denen das chlorechte Chrysophenin G oder Direktgelb CRG (4) einer der wertvollsten ist. Er entsteht durch Kupplung der Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Phenol und nachträgliche Äthylierung des so entstehenden Brillantgelbs.

(4)



Eine selten verwendete Komponente für substantive Baumwollfarbstoffe ist das 1, 5-Naphthylendiamin oder dessen Sulfonsäuren. Ein Farbstoff dieser Art ist das gleichfalls durch Echtheit ausgezeichnete Diamingoldgelb (5) aus 1, 5-Naphthylendiamin-3, 7-Disulfonsäure + 2 Mol. Phenol, nachträglich äthyliert.

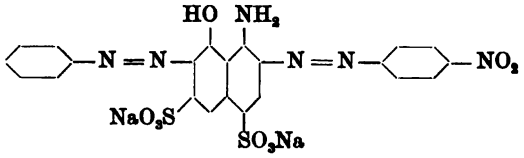
(5)



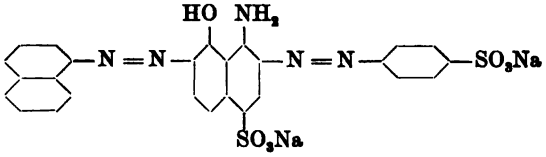
2. Primäre Disazofarbstoffe vom Typus des Naphtholblauschwarz. Die Zahl der tatsächlich in Anwendung stehenden Farbstoffe dieser Gruppe ist verhältnismäßig klein, obwohl einzelne Vertreter eine ziemlich ausgedehnte Anwendung finden, und zwar für Braun fast ausschließlich Farbstoffe aus m-Phenylendiamin als Azokomponente und für Schwarz die Farbstoffe aus den peri-Aminonaphtholsulfonsäuren H, S und K (siehe S. 211). Der dem Naphtholblauschwarz aus H-Säure

entsprechende Farbstoff der K-Säure ist das Blauschwarz N (1), während aus der S-Säure mit Hilfe der Komponenten Sulfanilsäure (sauer gekuppelt) und α-Naphthylamin (alkalisch gekuppelt) der Disazofarbstoff Palatinschwarz A (2) erhalten wird.

(1)



(2)

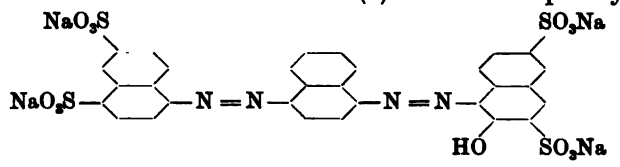


3. Sekundäre Disazofarbstoffe vom Typus des Biebricher Scharlachs. Die Farbstoffe dieser Gruppe sind außerordentlich zahlreich und lassen sich in der mannigfaltigsten Weise variieren, auch bezüglich des Farbentones; außerdem bieten sie den Vorteil, daß sie aus den einfachsten und daher billigsten Komponenten aufgebaut werden können, ein Umstand, der ihnen einen gewissen Vorsprung vor den primären Disazofarbstoffen vom Typus des Naphtholblauschwarz sichert.

Von roten Farbstoffen dieser Gruppe seien angeführt die verschiedenen Marken Tuchrot, Tuchscharlach, Croceinscharlach und Bordeaux, die vor den gleichnamigen Monoazofarbstoffen des entsprechenden Farbentones durch erhöhte Echtheit, insbesondere auch Lichtechtheit, ausgezeichnet sind. Alle die eben genannten Farbstoffe werden erhalten durch Kupplung von Aminoazobenzol und Aminoazotoluol (ausnahmsweise auch Aminoazoxylol) und deren Mono- oder Disulfonsäuren mit β-Naphthol, der 1, 4-, 2, 6- und 2, 8-Naphtholmonosulfonsäure, der 2, 3, 6- und 2, 6, 8-Naphtholdisulfonsäure, vereinzelt auch mit der 2, 3, 6, 8-Naphtholtrisulfonsäure und den beiden isomeren Naphthylaminsulfonsäuren 2, 6 und 2, 7.

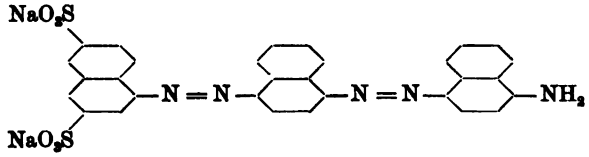
Ein wenn auch naheliegender, so doch technisch bedeutungsvoller Schritt war (1885) der Übergang vom Aminoazobenzol und dessen Sulfonsäuren zu den Aminoazonaphthalinsulfonsäuren als Ausgangsmaterialien für sekundäre Disazofarbstoffe. Man gelangte dadurch zu den wertvollen, auch heute noch in weitem Umfange technisch verwendeten schwarzen Farbstoffen für Wolle, von denen das Naphtholschwarz 6 B oder Brillantschwarz (3) und das Naphthylamin-

(3)



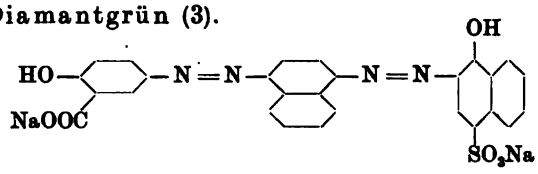
schwarz D (1) die wichtigsten sind, und von denen das eine [(3) auf S. 369] aus 1, 4, 6-Naphthylamindisulfonsäure + α-Naphthylamin + R-Salz, das andere (1) aus 1, 3, 6-Säure + α-Naphthylamin + α-Naphthylamin erhalten wird. Ein ganz analoges Naphtholschwarz gewinnt man bei Verwendung der isomeren 2, 6, 8-Naphthylamindisulfonsäure als „Vorderkomponente".

(1)

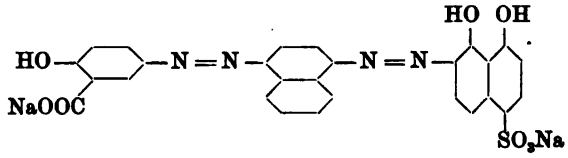


Sehr wertvolle, durch ihre Echtheit ausgezeichnete Beizenfarbstoffe stellen diejenigen sekundären Disazofarbstoffe vor, die als „Vorderkomponente" im Benzolderivat, die p-Aminosalizylsäure, als „Mittelkomponente" wie oben α-Naphthylamin und als „Schlußkomponente" die 1, 4-Naphthol- oder die 1, 8, 4-Dioxynaphthalinsulfonsäure enthalten. Es sind dies die beiden Wollfarbstoffe Diamantschwarz F (2) und das Diamantgrün (3).

(2)

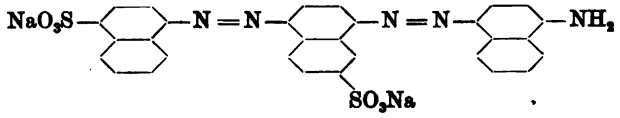


(3)



Eine wichtige Erweiterung bedeutete die Erkenntnis, daß auch die beiden isomeren Naphthylaminsulfonsäuren 1, 6 und 1, 7, einzeln und in Mischung, als Mittelkomponenten an Stelle von α-Naphthylamin bei der Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe Verwendung finden können. Dieser Erkenntnis entsprangen die verschiedenen Marken des Biebricher Patentschwarz (4).

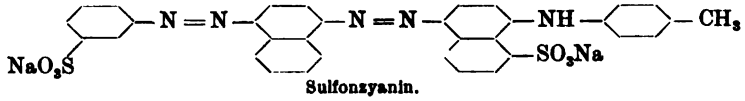
(4)



Biebricher Patentschwarz

Schließlich sei hier noch der Sulfonzyaninfarbstoffe (5) gedacht, für deren Aufbau die Endkomponenten charakteristisch sind, und zwar

(5)



Sulfonzyanin.

dienen zu diesem Zweck die arylierten 1, 8-Naphthylaminsulfonsäuren, vor allem die Phenyl- und p-Tolyl-1, 8-Säure.

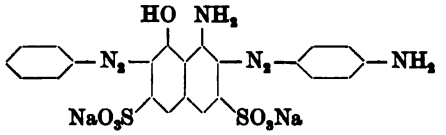
Ist die Vorderkomponente des Sulfoncyanins, wie im vorliegenden Falle, ein Benzolderivat von der Art der Metanilsäure, so ergibt sich ein Blau, während Naphthylaminsulfonsäuren als Vorderkomponenten zu mehr blauschwarzen Farbstoffen führen.

Trisazofarbstoffe.

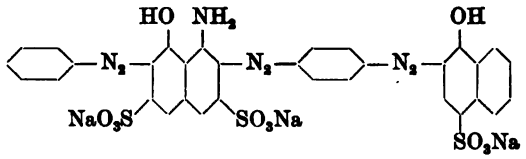
1. Geht man aus von einem primären Disazofarbstoff vom Typus des Naphtholblauschwarz, so kommt für die Darstellung eines Trisazofarbstoffes vorwiegend die folgende Methode in Betracht: Man verwendet für den Aufbau des Disazofarbstoffs als eine der beiden Diazokomponenten eine solche, bei welcher nach der Kupplung, sei es durch Reduktion oder sei es durch Verseifung, eine primäre Aminogruppe herstellbar ist, wie z. B. p-Nitranilin oder Azet-p-Phenylendiamin. Ist die Darstellung des primären Disazofarbstoffes vollendet, so stellt man durch Reduktion der Nitro- oder Verseifung der Azetaminogruppe die primäre Aminogruppe her und bewirkt unter dem Einfluß von Nitrit und Säure die Diazotierung der neu entstandenen Aminogruppe, die nun, durch Kupplung mit einer Azokomponente, die Darstellung eines Trisazofarbstoffes ermöglicht.

Zur Erläuterung sei die Synthese des folgenden, technisch nicht dargestellten Farbstoffes angeführt: Durch Reduktion der Nitrogruppe des Naphtholblauschwarz entsteht der Farbstoff (1) und aus diesem durch Diazotieren und Kuppeln mit 1, 4-Naphtholsulfonsäure der Trisazofarbstoff (2).

(1)



(2)



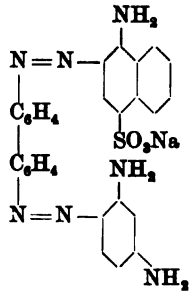
2. Benutzt man als Ausgangsmaterial einen primären Disazofarbstoff vom Typus des Kongorot, so ist die Darstellung von Trisazofarbstoffen dann möglich, wenn eine der beiden Azokomponenten entweder 2 Mol. Diazoniumverbindung aufzunehmen vermag oder eine diazotierbare Aminogruppe besitzt.

a) Trifft die erstgenannte Bedingung zu, d. h. ist eine der beiden Azokomponenten imstande, mit 2 Mol. Diazoniumverbindung zu kuppeln, so kann man in zweierlei Weise vorgehen: Entweder man stellt erst den primären Disazofarbstoff vom Typus des Kongorot dar und läßt nun,

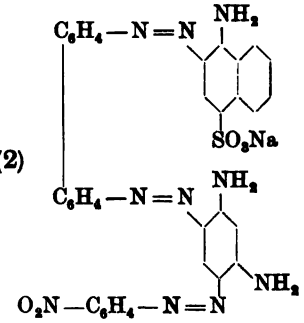
und zwar meist nach dem Ausfärben, ein zweites Molekül Diazoniumverbindung auf die doppelt kuppelnde Azokomponente einwirken, oder man kombiniert zunächst die doppelt kuppelnde Azokomponente mit der Diazoniumverbindung zu einem Monoazofarbstoff und läßt anderseits die Tetrazoverbindung aus Benzidin oder einem sonstigen sog. p-Diamin auf die andere Azokomponente und danach erst auf die doppelt kuppelnde Azokomponente einwirken.

α) Als Beispiel für den ersten Vorgang sei angeführt der Farbstoff aus den Komponenten Benzidin, Naphthionsäure, m-Phenylendiamin und p-Nitranilin, dessen Synthese durch die folgenden Phasen gekennzeichnet ist: Zunächst entsteht aus der Tetrazoverbindung des Benzidins und 1 Mol. Naphthionat der Zwischenkörper von S. 362. Durch Kupplung desselben mit m-Phenylendiamin erhält man den gemischten primären Disazofarbstoff der Konstitution (1). Die doppelt kuppelnde Azokomponente m-Phenylendiamin nimmt noch ein zweites Mol. einer Diazoniumverbindung (z. B. aus p-Nitranilin erhältlich) auf, und so ergibt sich zum Schluß ein Trisazofarbstoff der Konstitution (2).

(1)

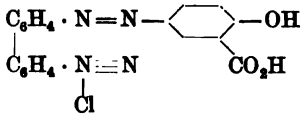


(2)

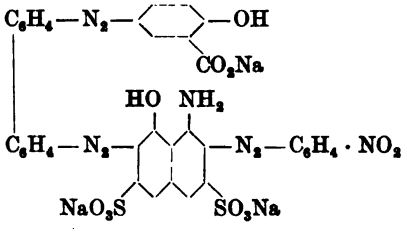


β) Der zweite Vorgang läßt sich an folgendem Beispiel verdeutlichen. Es betrifft den Farbstoff aus den Komponenten: p-Nitranilin, H-Säure, Benzidin und Salizylsäure. Man kuppelt zunächst p-Nitranilin (nach dem Diazotieren) mit H-Säure (vgl. S. 363); darauf kombiniert man die Tetrazoverbindung aus Benzidin mit 1 Mol. Salizylsäure zu dem Zwischenkörper (3), und schließlich erzeugt man durch Zusammenlegen der beiden Teilstücke den gewünschten Farbstoff von der Konstitution (4), das sog. Diamingrün G.

(3)



(4)

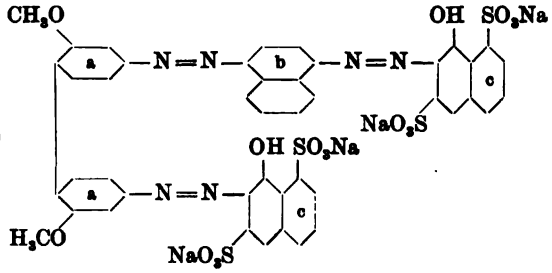


b) Etwas mannigfaltiger noch gestaltet sich die Darstellung von Trisazofarbstoffen, wenn man von solchen primären Disazofarbstoffen des Kongorot-Typus ausgeht, bei welchen eine der Azokomponenten nach der Kupplung eine diazotierbare Aminogruppe aufweist. Man kann auch hierbei in zweierlei Weise verfahren:

α) Entweder man bildet zunächst den primären Disazofarbstoff, diazotiert die diazotierbare Aminogruppe und kuppelt mit einer Azokomponente (siehe den Farbstoff Benzograu S extra S. 378), oder:

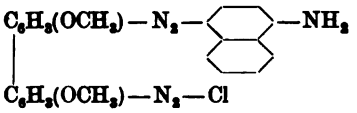
β) Man stellt zunächst einen Zwischenkörper aus Dianisidin (oder einem anderen p-Diamin) und der Azokomponente mit der späterhin zu diazotierenden Aminogruppe her (2); darauf wird diese Aminogruppe durch Einwirkung von Nitrit und Säure in eine Diazoniumgruppe übergeführt, so daß der Zwischenkörper nunmehr zwei Diazoniumgruppen aufweist, die eine vom Dianisidin, die andere von der Azokomponente herrührend (3). Läßt man diese Bis-Diazoniummonoazoverbindung auf 2 Mol. Azokomponente einwirken, so erhält man einen Trisazofarbstoff von der Konstitution (1), falls man z. B. zum Aufbau des Farbstoffes

(1)



die Komponenten Dianisidin (a), α-Naphthylamin (b) und 1, 3, 8-Naphtholdisulfonsäure (c) verwendet. Als Zwischenkörper entsteht aus Dianisidin (tetrazotiert) + 1 Mol. α-Naphthylamin die Aminomonoazodiazoniumverbindung von der Formel (2). Nach dem Diazotieren erhält man die Bis-Diazoniumazoverbindung (3) und nach dem Kuppeln mit 2 Mol. 1, 3, 8-Naphtholdisulfonsäure (ε) den Kongoechtblau B genannten Trisazofarbstoff von obiger Konstitution.

(2)



(3) $C_6H_3(OCH_3)N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot Cl$
$C_6H_3(OCH_3) \cdot N_2 \cdot Cl$

Verwendet man statt der beiden gleichen Moleküle der zweiten Azokomponente (ε-Säure) je 1 Mol. zweier unter sich verschiedener Azokomponenten (z. B. A und B), so können bei der letzten Kupplung zwei verschiedene Trisazofarbstoffe entstehen, je nachdem ob die Azokomponente A unmittelbar mit dem α-Naphthylamin und die Komponente B mit dem Dianisidin verkuppelt wird, oder umgekehrt B mit dem α-Naphthylamin und A mit dem Dianisidin.

3. Fassen wir endlich die Möglichkeiten ins Auge, die sich ergeben bezüglich der Überführbarkeit eines sekundären Disazofarbstoffes in einen Trisazofarbstoff, so sind in der Hauptsache drei Fälle zu unterscheiden:

a) Entweder die Endkomponente des sekundären Disazofarbstoffes enthält eine diazotierbare Aminogruppe, dann ergibt sich der Trisazofarbstoff aus dem Disazofarbstoff durch einfaches Diazotieren und Kuppeln analog der Entstehung des sekundären Disazofarbstoffes aus dem p-Aminomonoazofarbstoff (siehe oben Biebricher Scharlach), oder

b) die Endkomponente gehört zu denjenigen Azokomponenten, welche 2 Mol. Diazoniumverbindung aufzunehmen vermögen, dann entsteht der Trisazofarbstoff aus dem sekundären Disazofarbstoff dadurch, daß man auf letzteren unter geeigneten Bedingungen 1 Mol. Diazoniumverbindung einwirken läßt.

c) Die dritte Möglichkeit ergibt sich dann, wenn die Anfangskomponente des sekundären Disazofarbstoffes derart beschaffen ist, daß durch nachträgliche Reduktion einer Nitrogruppe oder Verseifung einer Azylaminogruppe eine primäre, diazotierbare Aminogruppe an dieser Anfangskomponente erzeugt werden kann. Man verfährt behufs Darstellung des Trisazofarbstoffes demnach in der Weise, daß man den Disazofarbstoff nach seiner Fertigstellung vorsichtig reduziert, falls z. B. die Anfangskomponente eine Nitrogruppe enthält, oder verseift, falls in ihr eine Azylaminogruppe enthalten ist. Den so erhaltenen Aminodisazofarbstoff führt man dann schließlich durch Diazotieren und Kuppeln in den Trisazofarbstoff über.

Von großer Bedeutung für die Färbereitechnik ist der Umstand, daß die Methode des Kuppelns eines Farbstoffes mit einer Diazoniumverbindung einerseits und die Methode des Diazotierens eines Farbstoffs und Kuppelns mit einer Azokomponente anderseits, z. B. mit β-Naphthol, auch auf der Faser ausgeführt werden kann, und zwar in der Weise, daß man z. B. mit einem Disazofarbstoff färbt und die Überführung des Dis- in den Trisazofarbstoff erst auf der Faser bewirkt. Diese Verfahren haben eine große Bedeutung deshalb, weil es mit ihrer Hilfe möglich ist, auf der Faser wasserunlösliche Farbstoffe zu erzeugen, die als solche, eben wegen ihrer Wasserunlöslichkeit, zum Färben ungeeignet sind, während sie, auf der Faser erzeugt, eine gewisse Echtheit besitzen.

Bezeichnet man einen einfachen Monoazofarbstoff mit dem Symbol $R^1 \rightarrow R^2$, so bedeutet R^1 die Diazokomponente und R^2 die Azokomponente, und der nach rechts gerichtete Pfeil deutet an, daß der Farbstoff entstanden ist durch die Einwirkung der Diazokomponente R^1 auf die Azokomponente R^2.

Dementsprechend ergeben sich für die Disazofarbstoffe folgende Symbole:

a) $R^1 \rightarrow R^2 \leftarrow R^3$ für einen primären Disazofarbstoff, hergestellt aus den beiden Diazokomponenten R^1 und R^3 und der Azokomponente R^2, und zwar in der Weise, daß zunächst die Diazokomponente R^1 mit der

Azokomponente R^3 gekuppelt wurde zum Monoazofarbstoff, welcher darauf unter der Einwirkung des zweiten Moleküls Diazoniumverbindung, erhalten aus der Diazokomponente R^3, in den Disazofarbstoff übergeht. Sind die beiden Diazokomponenten R^1 und R^3 unter sich gleich, so ergibt sich das Symbol:

$$R^1 \rightarrow R^3 \leftarrow R^1.$$

b) Für primäre Disazofarbstoffe aus 1 Mol. Benzidin und seinen Homologen und Analogen oder anderen „p-Diaminen" einerseits und 2 Mol. Azokomponente anderseits ergibt sich das Symbol $R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^2$, falls die beiden Moleküle der Azokomponente unter sich gleich sind, während den sog. gemischten primären Disazofarbstoffen der Benzidinreihe das Symbol $R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^3$ zukommt.

c) Sekundäre Disazofarbstoffe bezeichnet man mit dem Symbol $R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3$, falls die drei Komponenten unter sich verschieden sind; sind aber die beiden vordersten Komponenten unter sich gleich, so ergibt sich das Symbol $R^1 \rightarrow R^1 \rightarrow R^2$ usw.

Für Trisazofarbstoffe ergeben sich die folgenden Symbole:

1. Zunächst für einen Trisazofarbstoff, abgeleitet aus einem Disazofarbstoff vom Typus 1, z. B. aus Naphtholblauschwarz (siehe S. 371), das Symbol $R^1 \rightarrow R^2 \leftarrow R^3 \rightarrow R^4$ oder $R^4 \leftarrow R^1 \rightarrow R^2 \leftarrow R^3$, je nachdem ob die Diazokomponente R^1 oder R^3 nach Vollendung des Disazofarbstoffes noch eine zweite Diazoniumgruppe, behufs Kupplung mit der Azokomponente R^4, zur Verfügung zu stellen vermag. Zu bemerken ist hier, daß R^1 die sauer, R^3 die alkalisch mit der Azokomponente R^2 gekuppelte Diazokomponente darstellt (vgl. S. 363).

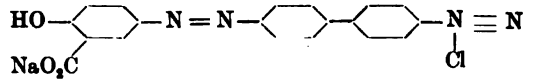
2. Für Trisazofarbstoffe, die sich ableiten aus Disazofarbstoffen vom Typus b, also z. B. aus Farbstoffen der Benzidinreihe, ergeben sich die folgenden Symbole: Für den auf S. 372 angeführten Farbstoff aus den Komponenten Benzidin, Naphthionsäure, m-Phenylendiamin und p-Nitranilin das Symbol $R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^3 \leftarrow R^4$, für den Trisazofarbstoff aus den Komponenten p-Nitranilin, H-Säure, Benzidin und Salizylsäure, das sog. Diamingrün, das Symbol $R^1 \rightarrow R^2 \leftarrow R^3 \rightarrow R^4$. Für die Trisazofarbstoffe, deren Darstellungsmöglichkeit darauf beruht, daß die eine der beiden Azokomponenten des Benzidinfarbstoffes eine diazotierbare Aminogruppe enthält, ergeben sich die vier Symbole:

1. $R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^3 \rightarrow R^4$
2. $R^3 \leftarrow R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3$
3. $R^3 \leftarrow R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^4$
4. $R^4 \leftarrow R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3$,

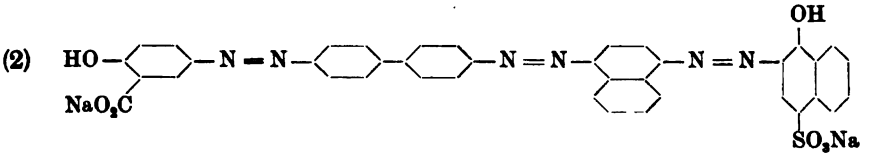
je nachdem, ob man erstens zunächst den fertigen primären Disazofarbstoff bildet und nun die diazotierbare Aminogruppe ausschließlich mit der Komponente R^4 kuppelt, oder ob man zweitens den Zwischenkörper diazotiert und die so entstandene neue Tetrazoverbindung mit den beiden gleichen Molekülen der Azokomponente R^3 kuppelt, oder

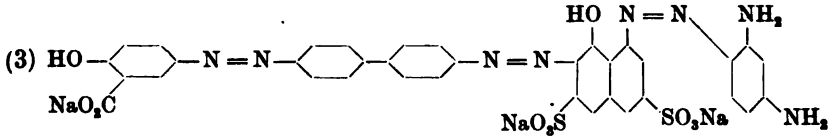
α) Dem Symbol $R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^3 \rightarrow R^4$ entsprechen mehrere Farbstoffe, zu deren Darstellung der Zwischenkörper aus 1 Mol. Benzidin (R^1) und 1 Mol. Salizylsäure (R^2) benutzt wird (1).

Als zweite Azokomponenten (R^3) zum Aufbau des Disazofarbstoffes lassen sich verwenden (vgl. auch die Darlegungen über die Synthese

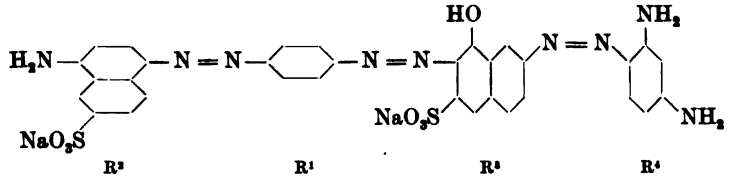
(1) 

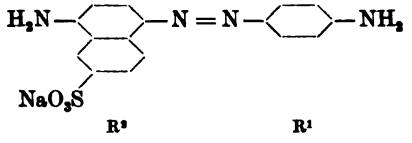
sekundärer Disazofarbstoff, S. 356f.) Xylidin, Kresidin, α-Naphthylamin und seine Sulfonsäuren 1, 2, 1, 6 und 1, 7 sowie die verschiedenen Aminonaphtholsulfonsäuren, die sowohl kupplungsfähig als auch nach der Kupplung diazotierbar sind. Zwei Farbstoffe dieser Art sind Benzograu S extra (2) und Diaminbronze G (3).

(2) 

(3) 

Ein eigenartiger Farbstoff dieser Gruppe ist das Patentdianilschwarz oder Kolumbiaschwarz FF extra von folgender Konstitution (4). Es wird erhalten über dem Monoazofarbstoff (5) durch fernere partielle Diazotierung, wobei von 1 Mol. Nitrit nur die Aminogruppe

(4) 

(5) 

des p-Phenylendiaminrestes (R^1) in die Diazoniumgruppe umgewandelt wird, während die Aminogruppe der ursprünglichen 1, 7-Säure (R^2) unangegriffen bleibt. Das gleiche ist der Fall, falls man weiterhin den gemischten Disazofarbstoff $R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^3$ diazotiert. Auch hier wird lediglich die Aminogruppe der γ-Säure (R^3) durch die Salpetrige

Säure verändert, so daß bei der Schlußkupplung mit m-Phenylendiamin (R^4) der obenerwähnte Trisazofarbstoff erhalten wird.

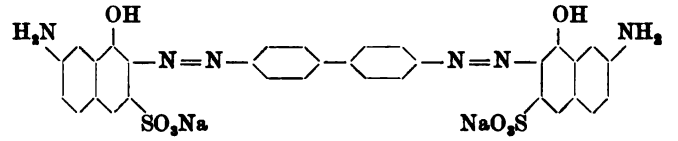
β) Unter den Farbstoffen der Gruppe 2b β sind gleichfalls zahlreiche Vertreter von technischer Brauchbarkeit. Dem Symbol $R^3 \leftarrow R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3$ vom Typus des Kongoechtblau B entsprechen die Farbstoffe Benzoschwarzblau R, G und SG, Diazoblauschwarz RS und Benzoindigblau, die sämtlich α-Naphthylamin als „zwischengeschobene" mittlere Komponente (R^2) und zwei gleiche Endkomponenten (R^3) enthalten, und zwar dienen als solche u. a. 1, 4-Naphtholsulfonsäure, 1, 8-Dioxynaphthalinsulfonsäure und H-Säure. Die beiden Kolumbiaschwarzmarken R und B enthalten als „zwischengeschobene" Komponente 2, 8-Aminonaphthol-3, 6-Disulfonsäure (siehe S. 137) und als Endkomponente m-Toluylendiamin, während die Karbonschwarz- oder Naphthamindirektschwarzmarken statt des Benzidins und seiner Abkömmlinge die p-Phenylendiaminsulfonsäure als erste Komponente (R^1), eine α-Naphthylaminsulfonsäure als „zwischengeschobene" Komponente (R^2) und ein m-Diamin als Endkomponente (R^3) aufweisen.

Farbstoffe entsprechend den Symbolen $R^3 \leftarrow R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^4$ und $R^4 \leftarrow R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3$ scheinen technisch ohne sonderliche Bedeutung zu sein, sofern ihre Darstellung aus dem diazotierten Zwischenkörper $R \rightarrow R^2$ durch anschließende Kupplung mit zwei unter sich verschiedenen Azokomponenten (R^3 und R^4) in Betracht kommt (siehe S. 373, vgl. auch die Bemerkungen auf S. 375f). Praktisch dürfte die Synthese nur ausnahmsweise glatt, d. h. ohne gleichzeitige Entstehung isomerer Nebenprodukte, im Sinne obiger Symbole verlaufen. In der Regel werden sich Gemische der den beiden Symbolen entsprechenden isomeren Farbstoffe bilden.

3. Was schließlich die Trisazofarbstoffe aus sekundären Disazofarbstoffen anlangt, so haben diese in letzter Zeit eine größere Bedeutung erlangt, allerdings, im Gegensatz zu den sekundären Disazofarbstoffen vorwiegend für die Baumwollechtfärberei, und zwar nach zwei verschiedenen Richtungen. Einerseits als direkt ziehende Farbstoffe von reinem Ton und guter Lichtechtheit und anderseits als Farbstoffe, die erst auf der Faser, sei es durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol oder sei es durch die Einwirkung von Diazoniumverbindungen, aus den entsprechenden Disazofarbstoffen entwickelt werden zu waschechten und leicht ätzbaren Färbungen. In beiden Fällen bildet eine gewisse Affinität dieser Tris- und Disazofarbstoffe zur pflanzlichen Faser die Voraussetzung ihrer Anwendbarkeit, und es bedarf daher der Auswahl geeigneter Komponenten, um besonders in ersterem Fall genügend waschechte Färbungen zu erzielen. In dieser Beziehung spielen die I-Säure und ihre Arylderivate (Phenyl-I-Säure) eine sehr wichtige Rolle, da diese Azokomponenten in besonderem Maße die Fähigkeit besitzen, die Reinheit des Tones und die Affinität zur Pflanzenfaser zu erhöhen, falls man sie als Endkomponenten von Dis- und Trisazofarbstoffen verwendet.

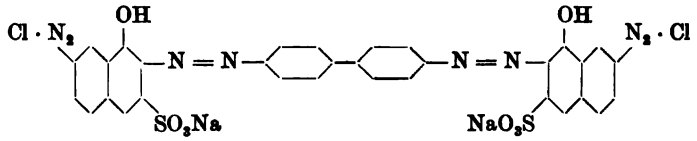
Was die noch komplizierter aufgebauten Azofarbstoffe, nämlich die Tetrakis-, Pentakis-, Hexakis- usw. Azofarbstoffe anlangt, so erfolgt ihre Darstellung nach denselben Grundsätzen und Methoden, wie sie bereits oben für die Mono-, Dis- und Trisazofarbstoffe geschildert wurden. Auch für sie gilt das, was früher bereits bezüglich der Herstellung von Dis- und Trisazofarbstoffen auf der Faser gesagt wurde. Als Beispiel eines wichtigen, in seinen letzten Phasen ausschließlich auf der Faser erzeugten Tetrakisazofarbstoffes sei angeführt der Farbstoff aus den Komponenten 1 Mol. Benzidin, 2 Mol. γ-Säure und 2 Mol. β-Naphthol. Man erzeugt zunächst aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. γ-Säure bei sodaalkalischer Reaktion den primären Disazofarbstoff, das Diaminschwarz von der Formel (1) (s. S. 365).

(1)



Dieser wird als solcher auf Baumwolle gefärbt, alsdann in einem neuen Bade mit Nitrit und Säure behandelt und die so entstandene Tetrazoverbindung (2) in einem dritten Bade mit β-Naphthol in alka-

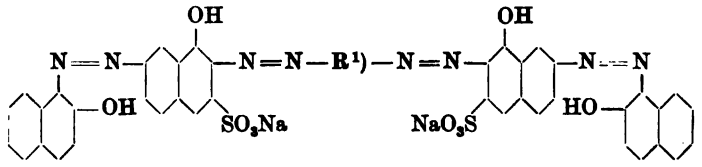
(2)



lischer Lösung gekuppelt zu dem Tetrakisazofarbstoff von der Konstitution (3).

Dieser Tetrakisazofarbstoff ist im Gegensatz zu dem Disazofarbstoff, aus dem er entstanden ist, in Wasser so schwer löslich, daß er durch ein-

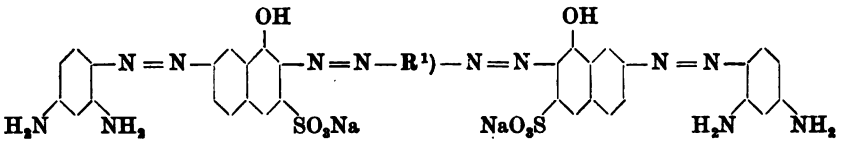
(3)



faches Waschen mit Wasser oder mit Seife bei niedriger Temperatur nicht mehr von der Faser heruntergelöst werden kann, ein Umstand, der seine Waschechtheit und damit seinen großen technischen Wert bedingt. Wendet man zum Entwickeln auf der Faser, statt des β-Naphthols, etwa m-Phenylendiamin an, so erhält man das Analogon dieses

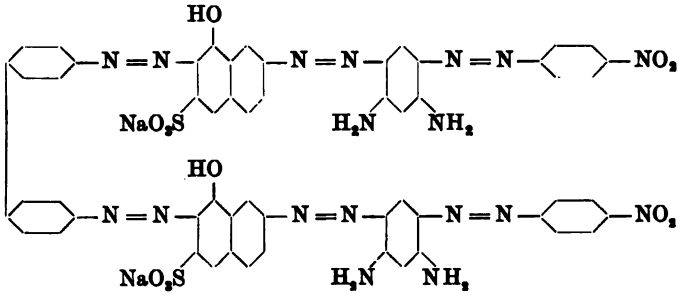
[1]) R bedeutet die Abkürzung für das dem Benzidin zugrunde liegende Radikal ; dies gilt auch für S. 381.

Azofarbstoffes von der Zusammensetzung (1). Wollte man diesen Tetrakisazofarbstoff in einen Hexakisazofarbstoff überführen, so würde auch diese Operation ohne Schwierigkeit auf der Faser zu bewirken sein etwa dadurch, daß man 2 Mol. diazotierten p-Nitranilins auf ihn einwirken läßt. Der Angriff der Diazoniumverbindung würde erfolgen an

(1) 

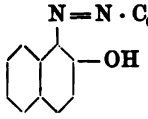
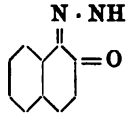
den beiden endständigen Benzolkernen des m-Phenylendiamins auf Grund deren Befähigung, 2 Mol. Diazoniumverbindung aufzunehmen. Die Zusammensetzung des Hexakisazofarbstoffes entspricht demgemäß der Formel (2).

Insbesondere die letztgeschilderte Art der „Entwicklung" von Azofarbstoffen, welche darin besteht, daß man Diazoniumverbindungen auf

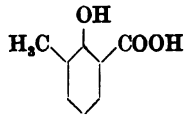
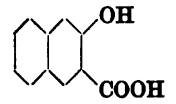
(2) 

solche bereits ausgefärbte Farbstoffe einwirken läßt, die noch mit Diazoniumverbindungen zu reagieren vermögen, hat in den letzten Jahren infolge ihrer Bequemlichkeit eine große Anwendung für die Erzeugung von echten Farbstoffen auf der Faser erlangt. Am geschätztesten sind dabei in der Regel diejenigen Entwicklungen, die sich durch Reduktionsmittel (in der Regel kommen hier die Hydrosulfitverbindungen in Betracht) auf dem Druckwege rein weiß ätzen lassen. Eine besonders interessante Anwendung hat das Verfahren der Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser, insbesondere für die Baumwollfärberei, in solchen Fällen erlangt, in denen der auf die Baumwollfaser zu bringende Farbstoff keine oder fast keine Verwandtschaft zu dieser Faser besitzt und deshalb im Wege des Klotzens (Durchtränken und Ausquetschen) derselben einverleibt wird. Erst bei der nachfolgenden Passage der geklotzten Faser durch das Diazobad wird dann der infolge seiner Wasserunlöslichkeit fest auf der Faser haftende Azofarbstoff erzeugt. Ja, man kann sogar so weit gehen, und diese Möglichkeit betrifft grade einen der wichtigsten Fälle, daß man, statt eines Farbstoffes, eine farblose Azokomponente, wie z. B. β-Naphthol, auf die Faser

bringt und den Azofarbstoff erst auf der Faser, durch die Einwirkung der Diazoniumverbindung des p-Nitranilins, im Diazobade erzeugt. Der so erhaltene Monoazofarbstoff, das sog. p-Nitranilinrot, auch kurzweg Pararot genannt, von der Konstitution (1) ist ein sehr geschätzter, billiger, wenn auch nicht vollkommen ebenbürtiger Ersatz des Türkischrot.

(1)  oder 

Ungefähr dieselbe Bedeutung wie diese „Entwicklungsfarbstoffe" für das Färben der Baumwolle haben die sog. beizenziehenden Azofarbstoffe für die Wollechtfärberei. Für diesen Zweck verwendbar sind solche Azofarbstoffe, welche imstande sind, mit Metalloxyden schwerlösliche oder nahezu unlösliche Lacke zu bilden, und die derart fest auf der Wollfaser haften, daß sie den für die Praxis in Betracht kommenden chemischen und mechanischen Einflüssen zu widerstehen vermögen. Als „Metalloxyde" kommen für die Wollfärberei, sofern es sich um die Anwendung von Azofarbstoffen handelt, fast nur die Oxyde des Chroms und (in geringerem Maße) des Kupfers in Betracht. Je nachdem wie die Herstellung der Farbstofflacke erfolgt, kann man die beizenziehenden Azofarbstoffe in verschiedene Gruppen einteilen. Ein Teil dieser Azofarbstoffe wird in der Weise gefärbt, daß zunächst die Faser mit dem betreffenden Metalloxyd vorgebeizt und erst dann gefärbt wird. Die hierfür in Betracht kommenden Farbstoffe sind meistens Azofarbstoffe der Salizylsäure, in einzelnen Fällen auch der homologen o-Kresotinsäure (2), während die analoge β-Oxynaphtholsäure (3) fast ausschließlich zu Pigmentfarbstoffen Verwendung findet (über Chromotropsäure s. S. 115).

(2)  (3) 

Als Diazokomponenten zur Darstellung der Salizylsäurefarbstoffe für Wolle finden Anwendung u. a. das m- und p-Nitranilin (Alizaringelb), die p-Nitranilin-o-Sulfonsäure (Eriochromphosphin), das o-Anisidin (Chromechtgelb 2 G), die m-Aminobenzoesäure (Diamantgelb G), das Gemisch isomerer β-Naphthylaminsulfonsäuren (Beizengelb), die β-Naphthylamindisulfonsäure G (Crumpsall Gelb), die Aminoazobenzolsulfonsäure (Walkorange) und das sog. Thioanilin, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Anthrazengelb). Ein Analogon des Diaminechtrots F (siehe S. 365) ist der Farbstoff aus o-Nitrobenzidin + Salizylsäure + 1, 4-Naphtholsulfonsäure (Anthrazenrot), der aber ebenso wie die beiden gemischten primären Disazofarbstoffe Azoalizarinbor-

deaux (1) und Azoalizarinschwarz (2) fast ausschließlich für Wolle, nicht auch für Baumwolle Verwendung findet. Wird Salizylsäure als Azokomponente für Baumwollfarbstoffe benützt, so macht man, im Gegensatz zu den Wollfärbungen, von den beizenziehenden Eigenschaften dieser Farbstoffe nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße

(1) p-Phenylendiamin → Salizylsäure
(1) p-Phenylendiamin → 1, 4-Naphtholsulfonsäure

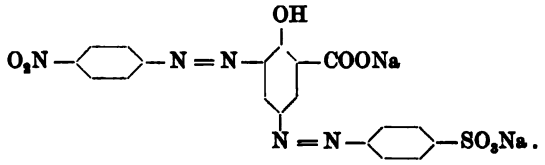
(2) p-Phenylendiamin → Salizylsäure
(2) p-Phenylendiamin → Chromotropsäure

Gebrauch. Außer den bereits früher (siehe S. 377) genannten Salizylsäurefarbstoffen dieser Art seien hier noch erwähnt das Baumwollgelb R aus Dehydrothiotoluidinsulfonsäure, das Hessischgelb aus Diaminostilbendisulfonsäure, das Chrysamingelb G und R aus Benzidin, bzw. Tolidin, das Diamingelb N von der Konstitution (3) und verschiedene andere gemischte primäre Disazofarbstoffe von dem Typus des Benzoorange R (4).

(3) Äthoxybenzidin → Salizylsäure
(3) Äthoxybenzidin → Phenol

(4) Benzidin → Salizylsäure
(4) Benzidin → Naphthionsäure

Einer der wenigen Fälle, in denen Salizylsäure als doppelt kuppelnde Azokomponente fungiert, ist gegeben in den primären Disazofarbstoffen, die als Anthrazensäurebraunmarken zum Färben der Wolle nach dem Bichromatverfahren empfohlen wurden, wie z. B.:



Was die obenerwähnten Salizylsäureazofarbstoffe für Wolle anlangt, so spielen sie, falls es sich nicht besonders um gelbe, rote oder orange Töne handelt, heutigestags eine etwas untergeordnete Rolle gegenüber denjenigen beizenziehenden Azofarbstoffen, welche in der Weise auf der Faser befestigt werden, daß man sie nach dem Färben oder, wie dies neuerdings vielfach geschieht, während des Färbens der oxydierenden Wirkung chromsaurer Salze aussetzt. Beim Färben mit beizenziehenden Azofarbstoffen kann man also, wie man sieht, sehr verschieden verfahren. Man kann zunächst färben und nach Beendigung des Färbens das chromsaure Salz zur Einwirkung bringen, sei es in einem neuen Bade (Zweibadverfahren) oder der Einfachheit halber im alten Bad (Einbadverfahren), oder man läßt die Entstehung des Farblackes bereits während des Färbeprozesses vor sich gehen. Dieses letztere Verfahren ist aber nicht für alle Farbstoffe anwendbar, da durch vorzeitige Lackbildung in der Färbeflotte leicht fehlerhafte

Färbungen entstehen können. Das Verfahren ist mit großer Vorsicht auszuführen, und man verwendet statt des sonst üblichen Kalium- oder Natriumbichromats in diesem Falle meist ein durch Ammoniak neutralisiertes Chromat oder eine Mischung von neutralem Chromat und Ammonsulfat.

Während bei den Salizylsäureazofarbstoffen die Fähigkeit der Farbstoffe auf Beizen zu ziehen durch die Salizylsäure, also durch die Azokomponente, bedingt ist, verdankt ein großer und man darf wohl sagen der heute wichtigste Teil der Azofarbstoffe seine Fähigkeit, auf Beize zu ziehen, der Diazokomponente. Es hat sich nämlich die überraschende Tatsache ergeben, daß solche Diazoniumverbindungen, welche in der o-Stellung zur Diazoniumgruppe eine Hydroxylgruppe enthalten, bei der Kupplung mit Azokomponenten Farbstoffe liefern, die zwar, infolge ihrer Unbeständigkeit gegen Säuren und Alkalien, in der Regel als solche unbrauchbar sind, die aber ausgezeichnet sind durch die wertvolle Eigenschaft, unter der Einwirkung von Chromaten in echte Chromlacke überzugehen. Diese besitzen, abgesehen von ihrer Schwer- oder Unlöslichkeit und der dadurch bedingten Echtheit gegen heißes und kaltes Wasser oder Seife, in der Regel auch eine hervorragende Lichtechtheit. Auffallend ist, daß die Kupplungsenergie der o-Oxydiazoverbindungen meist eine verhältnismäßig geringe ist, so daß bei der Farbstoffdarstellung besondere Mittel, in der Regel erhöhte Konzentration und Alkalinität, angewendet werden müssen, um eine glatte Kupplung herbeizuführen (s. S. 120).

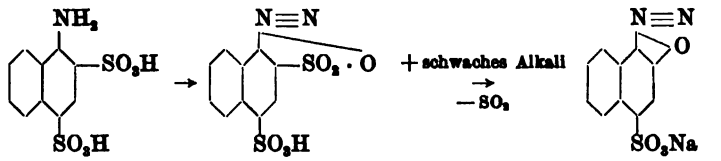
Bezüglich der nachchromierbaren Azofarbstoffe aus o-Oxydiazoverbindungen sei im einzelnen noch folgendes bemerkt. Bereits im Jahre 1893 wurde von E. Erdmann und Otto Borgmann die wichtige Entdeckung gemacht, daß die an sich wertlosen Farbstoffe aus diazotiertem o-Aminophenol bzw. dessen Sulfon- oder Karbonsäuren und den gewöhnlichen Azokomponenten, wie β-Naphthol, Resorzin, 2, 7-Dioxynaphthalin, m-Phenylendiamin usw., in Verbindung mit Metalloxydbeizen überraschend echte Färbungen auf Wolle liefern. Diese Beobachtung fand so wenig Interesse in technischen Kreisen, daß das wertvolle Patent der Erfinder schon im Jahre 1896 erlosch. Erst einige Jahre später wurde die große Bedeutung und Tragweite der Erfindung erkannt, und die in jenem Patent beschriebenen Farbstoffe, z. B. aus o-Aminophenol-p-Sulfonsäure + β-Naphthol, Resorzin, m-Phenylendiamin und dazu noch ein anderer aus 1, 5-Dioxynaphthalin finden heute unter den Namen Säurealizarin-Violett, -Granat und -Braun, bzw. Diamantschwarz PV technische Anwendung.

Eine Erweiterung fand die Erdmann-Borgmannsche Entdeckung zunächst in zwei Richtungen: 1. In der Verwendung einer Aminonaphtholsulfonsäure, und zwar der 2, 3-Aminonaphthol-6-Sulfonsäure R an Stelle des Benzolderivates (Anthrazenchromschwarz, erhalten durch Kupplung der Diazoniumverbindung mit β-Naphthol und Analogen), und 2. indem man die gewöhnlichen o-Aminophenole durch ihre

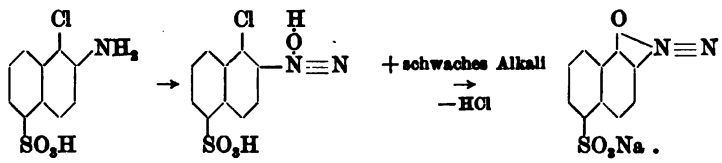
Nitroderivate ersetzte, von denen die Pikraminsäure (siehe S. 348) und die 6-Nitro-2-Aminophenol-4-Sulfonsäure die leichtest zugänglichen sind. Aus letzterer Sulfonsäure und β-Naphthol erhält man das Säurealizarinschwarz R, während die Pikraminsäure bei der Kupplung mit m-Phenylendiamin und seinen Derivaten oder mit m-Aminophenol braune Beizenfarbstoffe (Säureanthrazenbraun, Metachrombraun), mit Naphthionsäure hingegen einen olivgrünen echten Chromlack liefert (Anthrazylchromgrün).

Einen weiteren sehr wesentlichen Fortschritt bedeutete die Erkenntnis, daß außer der 2, 3-Aminonaphthol-6-Sulfonsäure R auch die 1, 2- und die 2, 1-Aminonaphtholsulfonsäuren, bzw. die ihnen entsprechenden Diazoniumverbindungen in hohem Maße zur Herstellung wertvoller Beizenfarbstoffe geeignet sind. Über die Gewinnung der o-Oxydiazoniumverbindungen sei in Ergänzung des früher Gesagten (siehe S. 120) noch mitgeteilt, daß diese Verbindungen auf einem höchst eigenartigen Wege auch aus den entsprechenden Naphthylamin- und 1, 2- oder 2, 1-Chlornaphthylaminsulfonsäuren erhalten werden können, wie aus den beiden Reaktionsschemata (1 und 2) hervorgeht:

(1)



(2)



Von den isomeren 1, 2- und 2, 1-Aminonaphtholsulfonsäuren dürfte die 1, 2, 4-Säure die wichtigste sein. Bei ihrer Kupplung mit α- und β-Naphthol entstehen die Farbstoffe Eriochromblauschwarz B und Palatinchromschwarz 6 B = Salizinschwarz U, mit Phenylmethylpyrazolon das Eriochromrot B.

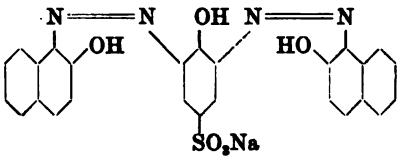
Überraschend ist die weiterhin festgestellte Tatsache, daß die schon früher erwähnte Beständigkeit dieser o-Oxydiazoniumverbindungen, bzw. der ihnen entsprechenden Diazooxyde (siehe oben) sogar eine ziemlich glatte nachträgliche Nitrierung zu Nitro-o-Oxydiazoniumverbindungen. bzw. -Diazooxyden zuläßt. Diese liefern bei ihrer Kupplung mit α- und β-Naphthol die durch besondere Echtheit und erwünschten Farbenton ausgezeichneten Eriochromschwarzmarken T und A.

Es entspricht der auf die tierische Faser, insbesondere Wolle, beschränkten Verwendung dieser beizenfärbenden Azofarbstoffe, wenn auf die substantiven Eigenschaften dieser Farbstoffe, d. h. auf ihre

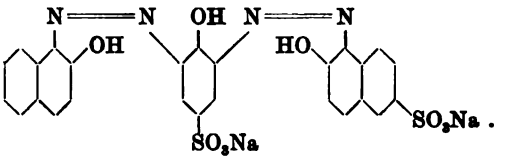
Affinität zu Baumwolle, kein Wert gelegt wird, da die einfachst gebauten Monoazofarbstoffe für das primäre Anfärben der Wolle genügen und bei der späteren Entwicklung mit Chromaten ausgezeichnet echte Chromlacke liefern. Trotzdem haben vereinzelt auch primäre Dis- und Trisazofarbstoffe dieser Art sich als besonders wertvoll erwiesen, wie z. B. die Dis- und Trisazofarbstoffe der K-Säure bei Verwendung der p-Aminosalizylsäure (= p-Aminophenolkarbonsäure) und Pikraminsäure als Diazokomponenten (Chrompatentgrünmarken).

Ein anderer Disazofarbstoff von großem technischen Wert wird erhalten durch Kuppeln der Tetrazoverbindung aus 2, 6-Diaminophenol-4-Sulfonsäure mit 2 Mol. β-Naphthol (Säurealizarinschwarz SE (1)

(1)



= Palatinchromschwarz F); ersetzt man 1 Mol. β-Naphthol durch die 2, 6-Naphtholsulfonsäure (Schäffer), so erhält man das Alizarinsäureschwarz SN oder Palatinchromschwarz S:



Überblicken wir das gesamte Gebiet der Azofarbstoffe nochmals an Hand eines Schemas, so ergibt sich etwa folgende Gliederung:

1. Monoazofarbstoffe. Diese kann man weiterhin einteilen:

a) Nach der Beschaffenheit der auxochromen Gruppen, in

α) Amino- (Diamino-) und β) Oxy- (Dioxy-) Monoazofarbstoffe. Bezüglich der Dioxyazofarbstoffe sei noch bemerkt, daß diejenigen Naphthalinderivate, bei denen die beiden Hydroxylgruppen sich in Peristellung zueinander befinden, nicht nur wegen ihres schönen Tones und ihres Egalisierungsvermögens als solche, sondern auch als Beizenfarbstoffe, nach dem einen oder anderen Verfahren gefärbt, eine gewisse Bedeutung besitzen (siehe Chromotropsäure, S. 211).

b) Nach der Stellung der Azogruppen, in

α) p- und β) o-Azofarbstoffe, von denen die ersteren als solche von untergeordneter Bedeutung sind, während sie als Zwischenprodukte für die Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen (siehe S. 364) wichtig sind. Die o-Amino- oder Oxy-Azofarbstoffe, soweit sie sich von Naphthalinderivaten ableiten, lassen sich unterscheiden in solche, in denen die Azogruppe in 1- und die auxochrome Gruppe in 2-, oder umgekehrt die Azogruppe in 2- und die auxochrome Gruppe in 1-Stellung sich befindet, also je nachdem, ob die Azokomponenten sich vom α-

Naphthol und -Naphthylamin oder vom β-Naphthol und -Naphthylamin ableiten. Über die wichtige Rolle der Sulfonsäuren im ersteren Falle vgl. S. 357f.

c) Nach dem Verwendungszweck, in

α) direkte Farbstoffe für Wolle und Seide, β) direkte Farbstoffe für Baumwolle und andere Pflanzenfasern.

Auf das unterschiedliche Färbeverfahren je nach dem Fasermaterial kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Bemerkt sei nur, daß als direkt ziehende Farbstoffe für Baumwolle eine verhältnismäßig geringe Zahl von Monoazofarbstoffen in Betracht kommt, die diese wertvolle Eigenschaft sowohl der Diazo- als auch der Azokomponente verdanken können.

d) Nach dem Ort der Erzeugung, in

α) Farbstoffe, die auf der Faser, β) Farbstoffe, die außerhalb der Faser erzeugt werden.

2. Disazofarbstoffe.

a) Primäre Disazofarbstoffe aus 1 Mol. Diazokomponente mit zwei diazotierbaren Aminogruppen (z. B. aus Benzidin und seinen Abkömmlingen und anderen p-Diamimen, wie p-Phenylendiamin, Diaminostilbendisulfonsäure oder, von geringerer Bedeutung, 1, 5-Naphthylendiamin) und 2 Mol. Azokomponente, welch letztere unter sich gleich (symmetrische oder einfache Disazofarbstoffe) oder unter sich verschieden (gemischte Disazofarbstoffe) sein können.

b) Primäre Disazofarbstoffe aus 1 Mol. Azokomponente und 2 Mol. Diazokomponente.

c) Sekundäre Disazofarbstoffe aus 1 Mol. eines p-Aminomonoazofarbstoffes als Diazokomponente und 1 Mol. Azokomponente.

Unter d) sei noch angeführt eine besondere Art von uneigentlichen Disazofarbstoffen, erhältlich aus 2 Mol. eines Monoazofarbstoffs, die durch Azyl- und andere Reste miteinander verbunden sind, entsprechend entweder dem Symbol:

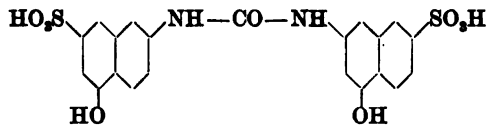
$$R^1 \rightarrow R^2 — \text{Azyl} — R^2 \leftarrow R^1$$

oder dem Symbol $R^2 \leftarrow R^1 \cdot \text{Azyl} \cdot R^1 \rightarrow R^2$. Die in den beiden Symbolen vorhandene Symmetrie, welche die Anwendung von 2 Mol. desselben Monoazofarbstoffes voraussetzt, ist nicht in allen Fällen erforderlich. Es lassen sich durch Vereinigung zweier unter sich verschiedener Monoazofarbstoffe mittels eines Azylrestes auch unsymmetrische Disazofarbstoffe dieser Art herstellen, entsprechend z. B. den Symbolen $R^1 \rightarrow R^2 — \text{Azyl} — R^4 \leftarrow R^3$ und $R^2 \leftarrow R^1 \cdot \text{Azyl} \cdot R^3 \rightarrow R^4$. Die beiden Symbole $R^1 \rightarrow R^2 — \text{Azyl} — R^2 \leftarrow R^1$ und $R^1 \rightarrow R^2 — \text{Azyl} — R^4 \leftarrow R^3$ sollen andeuten, daß die beiden Moleküle der Monoazofarbstoffe vermöge eines Azylrestes, z. B. des zweiwertigen Restes —CO— der Kohlensäure, und zwar durch Vermittlung der auxochromen Gruppen (meist NH_2) der Azokomponenten verknüpft sind, während in Azofarbstoffen, die nach den Symbolen $R^2 \leftarrow R^1 — \text{Azyl} — R^1 \rightarrow R^2$

und $R^2 \rightarrow R^1$ Azyl $R^3 \rightarrow R^4$ konstituiert sind, der Azylrest in die auxochromen Gruppen der Diazokomponenten eingreift (siehe unten).

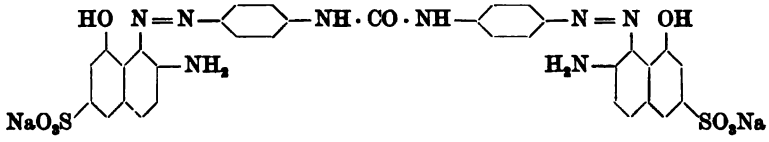
Als Typen von uneigentlichen Disazofarbstoffen, d. h. von Monoazofarbstoffen, die durch Azyl- und andere Reste miteinander verknüpft sind, seien angeführt a) die verschiedenen Marken Benzoechtscharlach, bei denen die Aminogruppen der Azokomponenten (I-Säure) zweier Monoazofarbstoffe durch den Rest —CO— verbunden sind. Man kann diese Farbstoffe demgemäß auch ansehen als Abkömmlinge (symmetrische oder unsymmetrische, je nach den Diazokomponenten) eines Harnstoffes von der Konstitution (1).

(1)

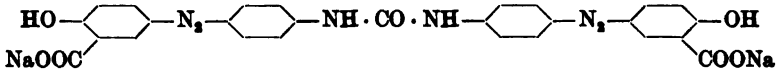


Während die Benzoechtscharlachmarken, die durch Säureechtheit besonders ausgezeichnet sind, dem Symbol $R^1 \rightarrow R^2 \cdot CO \cdot R^2 \leftarrow R^1$ entsprechen, falls sie symmetrisch gebaut sind, oder dem Symbol $R^1 \rightarrow R^2 \cdot CO \cdot R^3 \leftarrow R^3$, falls zwei unter sich verschiedene Diazokomponenten (R^1 und R^3) zur Anwendung gelangen, kommt dem Benzoechtrosa (2) ebenso wie dem wesentlich älteren Baumwollgelb G (3)

(2)

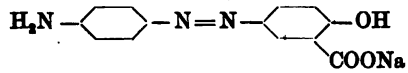


(3)



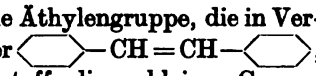
das symmetrische Symbol $R^2 \leftarrow R^1 \cdot CO \cdot R^1 \rightarrow R^2$ zu. Man stellt z. B. das Baumwollgelb in der Weise her, daß man zunächst p-Aminoazetanilid diazotiert und mit Salizylsäure kuppelt. Der entstandene Monoazofarbstoff wird mit Alkali verseift, d. h. es wird die Azetylgruppe abgespalten, und man erhält einen Monoazofarbstoff der Konstitution (4), der bei der Einwirkung von Phosgen, $COCl_2$, den ψ-Disazo-

(4)

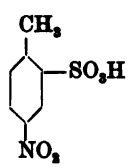


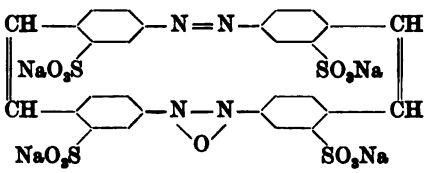
farbstoff liefert (3). Anderseits läßt sich der Farbstoff aber auch ansehen als entstanden aus der Diazokomponente p-Diamino-Diphenyl-Harnstoff, $H_2N \cdot C_6H_4 - NH \cdot CO \cdot NH - C_6H_4 - NH_2$, durch Tetrazotieren und Kuppeln mit 2 Mol. Salizylsäure.

Zum Schluß sei hier noch einer kleinen Gruppe eigenartiger Farbstoffe gedacht, die außer der Azogruppe noch weitere chromophore Gruppen

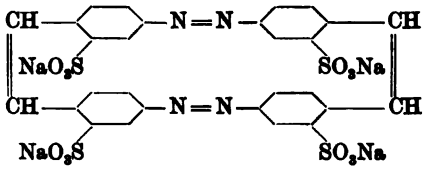
enthalten, und zwar außer der Azoxygruppe, $-\underset{\diagdown O \diagup}{N-N}-$, die einzelnen unter ihnen eigentümlich ist, vor allem die für sie charakteristische Gruppe —CH = CH— (siehe S. 266), d. h. die Äthylengruppe, die in Verbindung mit zwei Benzolkernen zu dem Körper  , dem Stilben, führt, weshalb man die Farbstoffe dieser kleinen Gruppe auch als Stilbenfarbstoffe bezeichnet. Wir sind ähnlichen Farbstoffen schon früher begegnet, jedoch unterscheiden sich die hier zu erwähnenden Stilbenfarbstoffe vor allem durch ihre gänzlich abweichende Darstellungsweise von den früher angeführten, durch Diazotierung und Kupplung erhaltenen Stilbenazofarbstoffen.

Im vorliegenden Falle dient als wichtigstes Ausgangsmaterial die p-Nitrotoluolsulfonsäure (1). Unter der Einwirkung von Alkali erleidet diese Säure, je nach den besonderen Bedingungen, die mannigfachsten Veränderungen. Es entstehen hierbei Baumwolle direkt färbende Farbstoffe, die als Sonnengelb (Curcumin S, Naphthamingelb G) (2)

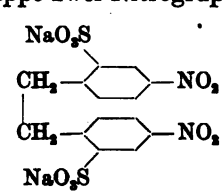
(1) 

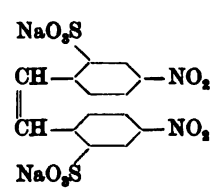
(2) 

und als Mikadoorange (Naphthaminorange 2 R, Direktorange) (3) bezeichnet werden, und die meist ein schwer definierbares Gemisch verschiedener färbender Substanzen darstellen.

(3) 

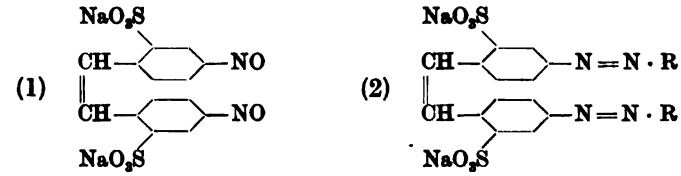
Das Sonnengelb (2) läßt sich durch vorsichtige Reduktion in Mikadoorange (3) überführen, während durch Oxydation aus der Azoxygruppe zwei Nitrogruppen entstehen. Es öffnet sich demnach der

(4) 

(5) 

4 Benzolkerne enthaltende Ring und man erhält das Mikadogelb (Naphthamingelb 2 G), das durch seinen grünlichgelben Ton ausgezeichnet ist.

Bemerkenswert ist die Kondensationsfähigkeit der bei der Einwirkung von Natronlauge auf p-Nitrotoluolsulfonsäure, Dinitrodibenzyldisulfonsäure (4) oder Dinitrostilbendisulfonsäure (5), auf S. 389, entstehenden Zwischenprodukte — u. a. vielleicht (1) — mit primären aromatischen Aminen. So erhält man mit Anilin das Diphenylzitronin G, mit p-Phenylendiamin, je nach den Reaktionsbedingungen,



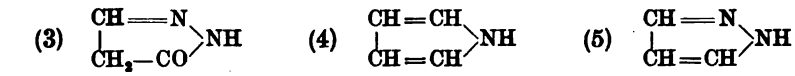
ein Orange oder ein Braun, mit p-Aminophenol das Arnikagelb, welches nach dem Äthylieren das Diphenylchrysoin liefert, mit Benzidin das Chicagoorange G, mit Dehydrothiotoluidinsulfonsäure das Curcuphenin (bei Gegenwart schwacher Alkalien) oder das Diphenylechtgelb (bei Gegenwart von Natronlauge).

Die Konstitution dieser Kondensationsprodukte entspricht wahrscheinlich der allgemeinen Formel (2), wobei R den Rest des aromatischen Amins bedeutet.

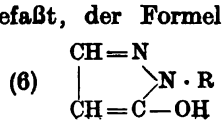
Es bedarf nach diesen Ausführungen keiner weiteren Worte, um die Mannigfaltigkeit, die auf dem Gebiete der Azofarbstoffbildung möglich ist, begreiflich zu machen, eine Mannigfaltigkeit, die einerseits die große Zahl der Azofarbstoffe, andererseits auch ihre verschiedenartige Anwendungsmöglichkeit, man kann wohl sagen für fast alle in Betracht kommenden färberischen Zwecke, verständlich macht.

Pyrazolonfarbstoffe.

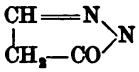
Eine kleine, aber nicht unwichtige Gruppe von Farbstoffen sind die sog. Pyrazolonfarbstoffe, die sich zwar, wie der Name besagt, vom Pyrazolon ableiten und technisch in der Regel, soweit es sich wenigstens um die älteren Vertreter dieser Gruppe handelt, nicht nach den Methoden der Azofarbstoffdarstellung gewonnen werden, die aber dennoch tatsächlich den Azofarbstoffen nahestehen und auch nach analogen Methoden hergestellt werden können. Das einfachste Pyrazolon (3) leitet sich ab vom Pyrol (4) und Pyrazol (5).

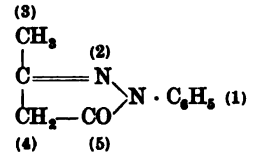


Für die Farbstofftechnik kommen zurzeit nur solche Pyrazole in Betracht, bei denen sich der Sauerstoff in der 5-Stellung befindet, die also, als Enole aufgefaßt, der Formel (6) und als Ketone der

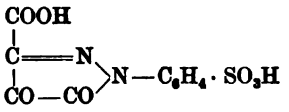


Formel (1) entsprechen. Eines der wichtigsten Pyrazolone ist das 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon (2), welches in bekannter Weise aus 1 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Azetessigester gewonnen wird, und das auch als Zwischenprodukt bei der Antipyrindarstellung eine große Rolle spielt. Dieses Pyrazolon besitzt vollkommen die Eigenschaften einer Azokomponente, wie z. B. β-Naphthol, liefert aber bei der Kupplung in der Regel wesentlich gelbere Töne als dieses (siehe unten).

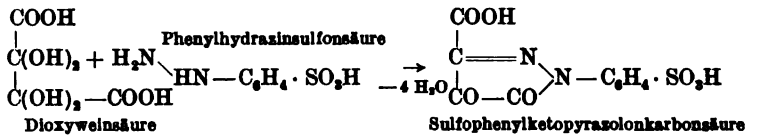
(1) 

(2) 

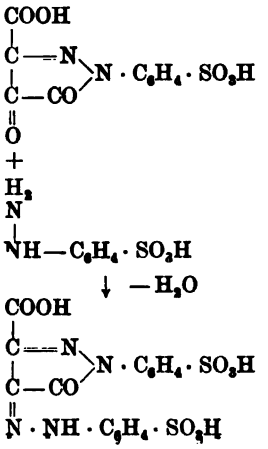
Ein weiteres, sehr wichtiges Zwischenprodukt der Pyrazolonreihe ist das Ketopyrazolon von der Konstitution (3), welches aus 1 Mol.

(3) 

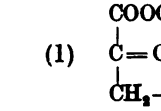
Phenylhydrazinsulfonsäure und 1 Mol. Dioxyweinsäure erhalten wird (4), und das durch Weiterkondensation mit einem zweiten Mol. Phenyl-

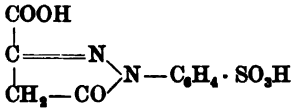
(4) 

hydrazinsulfonsäure unmittelbar in einen wertvollen gelben Farbstoff, das sog. Tartrazin (5), übergeführt werden kann:

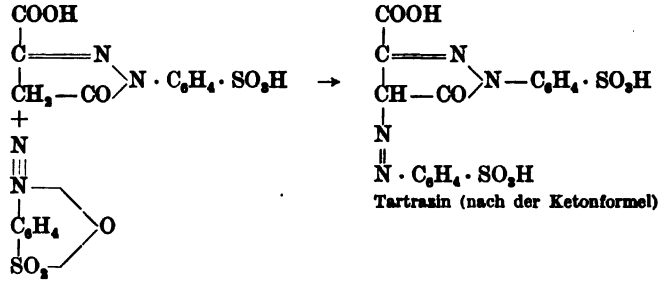
(5) 

Derselbe Farbstoff Tartrazin läßt sich auch in der Weise erhalten, daß man aus 1 Mol. Phenylhydrazinsulfonsäure und 1 Mol. Oxalessigester (1) zunächst das Pyrazolon von der Konstitution (2), eine Sulfo-

(1) 

(2) 

phenylpyrazolonkarbonsäure, erzeugt und alsdann diese Azokomponente durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure in den Azofarbstoff überführt (3).

(3) 

Tartrazin (nach der Ketonformel)

Man sieht hieraus, daß sich Pyrazolonfarbstoffe auf zweierlei Weise gewinnen lassen, entweder durch Kupplung eines Pyrazolons mit einer Diazokomponente oder durch Kondensation eines Ketopyrazolons mit einem Hydrazin (siehe oben).

Dementsprechend kann das Tartrazin sowohl als ein Azofarbstoff wie auch als ein Hydrazonfarbstoff aufgefaßt werden, gemäß den oben entwickelten Formeln.

Pyrazolonfarbstoffe von der Art des Tartrazins aus 1 Mol. Dioxyweinsäure und 2 Mol. einer aromatischen Hydrazinsulfonsäure lassen sich, außer der Phenylhydrazin-p-Sulfonsäure, auch aus den isomeren Sulfonsäuren, sowie aus den entsprechenden Naphthylhydrazinsulfonsäuren gewinnen.

In neuerer Zeit hat man das ziemlich leicht zugängliche 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon als Azokomponente nicht nur zum Entwickeln von Farbstoffen auf der Faser benutzt, sondern auch behufs Darstellung echter nachchromierbarer Azofarbstoffe aus o-Oxydiazoverbindungen (siehe S. 384).

Von einzelnen Pyrazolonfarbstoffen seien noch die folgenden genannt (siehe auch Eriochromrot B, S. 385).

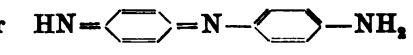
1. Analoge des Tartrazins, entstanden durch Kupplung von Pyrazolonsulfonsäuren (ev. noch Karboxylgruppen enthaltend) mit Diazoniumverbindungen. Hierher gehören das Flavazin L und S (Diazokomponente Anilin), das Xylengelb und Xylenlichtgelb (der Phenylrest des Pyrazolons ist chlorhaltig) sowie das Dianilgelb 2R, das Primulinsulfonsäure als Diazokomponente enthält und daher sich zum Färben der Baumwolle eignet.

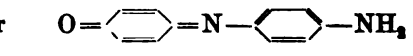
2. Kuppelt man das 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon selbst als Azokomponente mit der Primulinsulfonsäure, so entsteht das Dianilgelb R. Es sind ferner in den letzten Jahren eine große Zahl von Kombinationen unter Verwendung dieses Pyrazolons in Vorschlag gebracht worden, besonders behufs Herstellung von gemischten primären Disazofarbstoffen der Benzidinreihe, über deren technische Brauchbarkeit Näheres allerdings nicht bekannt geworden ist.

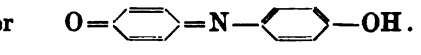
3. Pigmentfarbstoffe, erhältlich aus Pyrazolon und geeigneten Diazokomponenten: Pigmentchromgelb mittels Toluidin, Pigmentechtgelb R mittels o-Toluidinsulfonsäure, Pigmentechtgelb G mittels der p-Sulfoanthranilsäure usw.

g) Chinoniminfarbstoffe.

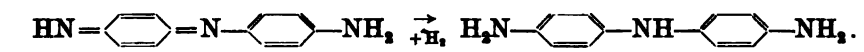
Die Farbstoffe dieser Klasse leiten sich ab vom Chinon, und zwar sowohl vom o- als auch vom p-Chinon und ihren Derivaten, den Chinonmono- und -diiminen. Man unterscheidet bei den Chinoniminfarbstoffen im engeren Sinne ziemlich willkürlich drei Untergruppen: die Indamine, die Indoaniline und die Indophenole, entsprechend den einfachsten typischen Vertretern:

$HN{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2$ oder 

$O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2$ oder 

$O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}OH$ oder  .

Im allgemeinen wird die Unterscheidung zwischen Indophenolen und Indoanilinen nicht mehr streng durchgeführt und die Bezeichnung Indophenol sowohl auf die eigentlichen Indophenole als auch auf die Indoaniline angewendet. Die Chinoniminfarbstoffe verdanken ihre Farbe der chinoiden Konstitution des einen der beiden typischen aromatischen (Benzol-, Naphthalin- usw.) Kerne. Durch Reduktionsmittel wird die chinoide Konstitution zu einer benzoiden:



Die entstehenden Reduktionsprodukte, die Leukoindamine und Leukoindophenole, sind farblos, haben aber ein sehr stark ausgeprägtes Bestreben, durch Oxydation, und zwar schon an der Luft, wieder in den chinoid konstituierten Farbstoff überzugehen. Ein Umstand, der die unmittelbare technische Verwendung dieser Farbstoffe als solche nahezu ausschließt, ist ihre außerordentliche Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren, durch die sie, vielfach schon in der Kälte, jedenfalls aber in der Hitze zerlegt werden, und zwar zerfallen die Indamine in Chinonimine und p-Diamine:

$$HN{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2 \xrightarrow{+H_2O} HN{=}C_6H_4{=}O + H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2,$$

die Indoaniline entweder in Chinone und p-Diamine:

$$O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2 \xrightarrow{+H_2O} O{=}C_6H_4{=}O + H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$$

oder in Aminophenole und Chinonmonoimine:

$$HO\cdot C_6H_4\cdot N{=}C_6H_4{=}NH \xrightarrow{+H_2O} HO\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + O{=}C_6H_4{=}NH$$

und die Indophenole endlich in Chinone und Aminophenole:

$$O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}OH \xrightarrow{+H_2O} O{=}C_6H_4{=}O + H_2N\cdot C_6H_4\cdot OH\,.$$

Die etwa entstehenden Chinonimine ihrerseits zerfallen weiterhin durch Hydrolyse in Ammoniak bzw. Amine und Chinone:

$$O{=}C_6H_4{=}NH \xrightarrow{+H_2O} O{=}C_6H_4{=}O + NH_3\,.$$

Auch gegen Alkali sind einzelne Chinoniminfarbstoffe nicht beständig; so z. B. zerfallen die am Stickstoff alkylierten Indamine unter der Einwirkung starken Alkalis leicht in die entsprechenden Indophenole, unter Abspaltung von Alkylaminbasen:

$$\begin{matrix}Cl\\ \downarrow\end{matrix}$$
$$R_2N{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}NR_2 \xrightarrow[-HCl]{+2H_2O} O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}OH + 2\,NHR_2\,.$$

Was die Synthese der Chinoniminfarbstoffe vom Typus des Indamins und Indophenols anlangt, so kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:

1. Die gemeinsame Oxydation von 1 Mol. eines p-Diamins oder p-Aminophenols mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols mit unbesetzter p-Stellung:

$$H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot OH + O_2 \rightarrow H_2N{-}C_6H_4{-}N{=}C_6H_4{=}O$$

und 2. die Einwirkung von p-Nitrosoverbindungen auf Phenole, Aminophenole usw.:

$$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}NO + C_6H_5\cdot OH \rightarrow (CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}N{=}C_6H_4{=}O\,.$$

Zu 1. Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf ein Gemisch aus p-Diamin oder p-Aminophenol und einem aromatischen Amin oder Phenol vollzieht sich die Oxydation zunächst wohl an dem p-Diamin oder p-Aminophenol, und zwar aus dem Grunde, weil dieses wesentlich leichter oxydabel ist als das Monoamin oder Phenol. Unter der Einwirkung des Oxydationsmittels geht das p-Diamin über in das entsprechende p-Diimin:

$$H_2N\cdot C_6H_4\cdot HN_2 \xrightarrow{+O} NH{=}C_6H_4{=}NH,$$

welches ausgezeichnet ist durch ein starkes Anlagerungsvermögen. Dies macht sich gegenüber dem im Reaktionsgemisch befindlichen Amin oder Phenol alsbald bemerkbar derart, daß sich eine Addition zwischen Diimin und Amin (oder Phenol) im molekularen Verhältnis 1 : 1 voll-

zieht. Dabei zerfallen Amin und Phenol in den, zur Amino- oder Hydroxylgruppe p-ständigen Wasserstoff und den verbleibenden aromatischen Rest:

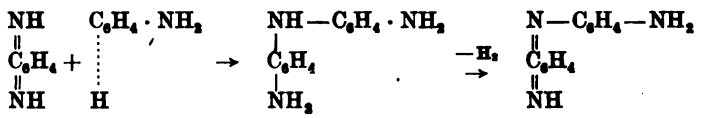
$$C_6H_5 \cdot OH \rightarrow H \cdots C_6H_4 \cdot OH$$

und:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow H \cdots\cdot C_6H_4 \cdot NH_2,$$

und diese beiden Spaltstücke lagern sich an die beiden Iminogruppen des chinoiden Kernes derart an, daß (eventuell substituierte) Aminogruppen entstehen, wobei das p-Diimin wieder in ein p-Diamin, nämlich das Leukoindamin oder Leukoindoanilin, übergeht. Die so entstehenden Leukoverbindungen sind aber, wie bereits oben bemerkt, außerordentlich leicht oxydabel und gehen infolgedessen unter der Einwirkung des noch vorhandenen Oxydationsmittels oder schon durch die Berührung mit Luft in die Chinoniminfarbstoffe über (1). Hierbei

$$(1)\quad \begin{array}{l} NH \\ \| \\ C_6H_4 \\ \| \\ NH \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} NH-C_6H_4 \cdot NH_2 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ NH_2 \end{array} \xrightarrow{-H_2} \begin{array}{l} N-C_6H_4-NH_2 \\ \| \\ C_6H_4 \\ \| \\ NH \end{array}$$



sind zwei Fälle möglich, indem entweder der dem ursprünglichen p-Diamin angehörende aromatische Kern oder aber der dem angelagerten Amin oder Phenol angehörende aromatische Kern chinoide Konstitution annimmt. Im allgemeinen scheinen, selbstredend unabhängig von der Entstehungsweise des Farbstoffes, diejenigen Kerne chinoide Konstitution anzunehmen, also oxydabler zu sein, welche die meisten auxochromen Gruppen enthalten. Außerdem scheint der Naphthalinrest unter sonst gleichen Bedingungen dem Benzolrest gegenüber den Vorzug zu haben. Es ist aber sehr wohl möglich, daß eine Art Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Formen, etwa in folgender Art:

$$HO \cdot C_6H_4-N=C_6H_4=NH \rightleftarrows O=C_6H_4=N-C_6H_4 \cdot NH_2,$$

besteht (siehe auch die Safraninbildung auf S. 402).

Die Chinoniminfarbstoffe sind nicht allein durch Anlagerung von Wasserstoff zu den entsprechenden Leukoverbindungen reduzierbar, sondern sie sind entsprechend ihrer Natur als Chinoniminabkömmlinge, ebenso wie die einfachen Chinonimine, durch ein ausgeprägtes Additionsvermögen ausgezeichnet. Eben darin liegt aber auch ihre große technische Bedeutung, daß sie durch Anlagerungen, sei es neuer aromatischer Reste, sei es durch intramolekulare Addition, in andersartige Farbstoffe überzugehen vermögen, in welchen, ähnlich wie in den Akridin- und Xanthenfarbstoffen, zufolge weiterer Verkettung der beiden Benzol- usw. Kerne durch ein zweites Element (Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel), neue sechsgliedrige Ringe entstehen, z. B. (2), die durch

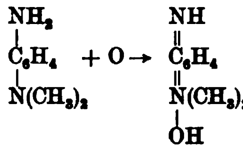
$$(2)\quad R\langle N\rangle R \rightarrow R\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle R \quad \text{oder} \quad R\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle R \quad \text{oder} \quad R\left\langle\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\right\rangle R$$

eine **außerordentliche Beständigkeit** ausgezeichnet sind. Die entsprechenden Farbstoffe werden wir später unter den **Azinen**, **Oxazinen** und **Thiazinen** kennen lernen und die Chinoniminfarbstoffe als zugehörige Zwischenprodukte. In neuerer Zeit haben die Chinoniminfarbstoffe und ihre Leukoverbindungen auch als Zwischenprodukte für die Darstellung von **Schwefel-** und **Küpenfarbstoffen** eine erhöhte Bedeutung erlangt.

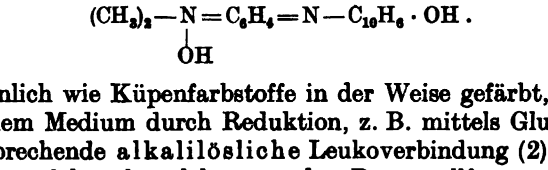
Als Selbstfarbstoff hat vorübergehend das α-**Naphtholblau**, auch kurzweg **Indophenol** genannt:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}C_{10}H_6{=}O\ ,$$

ein gewisses Interesse besessen. Es wird erhalten durch gemeinsame Oxydation von p-Aminodimethylanilin und α-Naphthol mittels unterchlorigsaurer Salze in alkalischer Lösung. Aus p-Aminodimethylanilin entsteht hierbei wohl zunächst die entsprechende Dialkylchinonimoniumbase (1), die nach Addition der Elemente des α-Naphthols in das

(1) 

Leuko-Indamin oder Indo-Phenol, nämlich das p-Dimethylaminophenyl-p-oxy-α-naphthylamin, übergeht (2). Bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels ist, wie oben erwähnt, der Naphthalinkern be-

(2) 

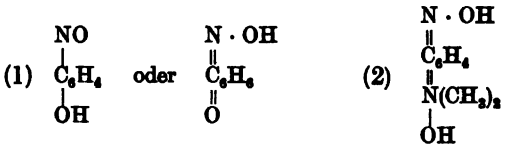
züglich der chinoiden Konfiguration bevorzugt. Es entsteht daher das Indamin von der oben angegebenen Konstitution, welches in Alkali **unlöslich** ist, und nicht etwa eine lösliche Verbindung der Formel:

$$(CH_3)_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}{=}C_6H_4{=}N{-}C_{10}H_6 \cdot OH\ .$$

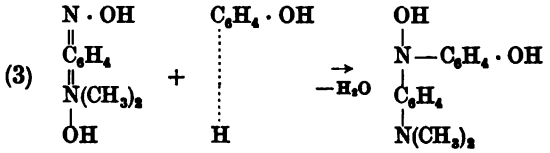
Es wird ähnlich wie Küpenfarbstoffe in der Weise gefärbt, daß man es in alkalischem Medium durch Reduktion, z. B. mittels Glukose, wieder in die entsprechende **alkalilösliche** Leukoverbindung (2) (siehe oben) umwandelt, welche als solche von der Baumwollfaser aufgenommen und durch nachträgliche Reoxydation auf der Faser in den Farbstoff, das α-Naphtholblau, übergeführt wird.

Die unter 2 erwähnte synthetische Methode, beruhend auf der Kondensation von p-Nitroso-Phenolen und -Aminen mit Phenolen und Aminen verläuft derart, daß ohne Zufügung eines weiteren Oxydations-

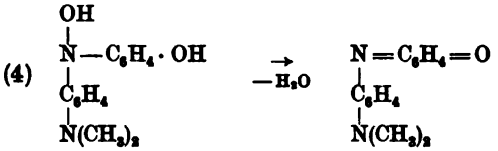
mittels unmittelbar der Chinoniminfarbstoff entsteht (siehe oben). Entsprechend ihrer Farbstoffnatur werden die Nitroso-Phenole und -Amine in der Regel, wie bereits auf S. 349f. ausgeführt, als Chinonabkömmlinge aufgefaßt (1), und dieser Auffassung entspricht auch das Additionsvermögen dieser Nitrosoverbindungen gegenüber Aminen und Phenolen. Die Anlagerung der letzteren vollzieht sich demgemäß in vollkommen analoger Weise wie an Chinonimine. Das Nitrosodimethylanilin reagiert, vermutlich nach Aufnahme eines Moleküls Wasser, als Imoniumbase entsprechend der Konstitution (2).

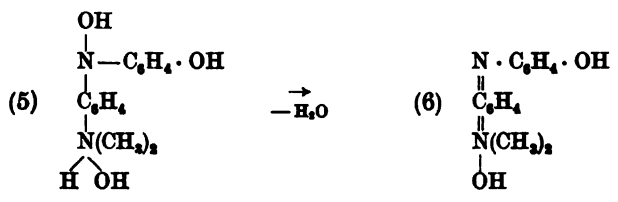


Als Zwischenphase wäre bei der Anlagerung des Phenols (oder Amins) (3) die Entstehung eines Diarylhydroxylaminkörpers anzu-



nehmen, der aber, sei es durch unmittelbare Anhydrisierung (4), sei es durch Anlagerung (5) und Wiederabspaltung (6) von Wasser, in den Chinoniminfarbstoff übergeht. Obwohl die Synthesen der zweiten Art, beruhend auf der Verwendung von p-Nitrosoverbindungen, einen einfacheren Verlauf zu nehmen scheinen, sind sie tatsächlich nur in wenigen

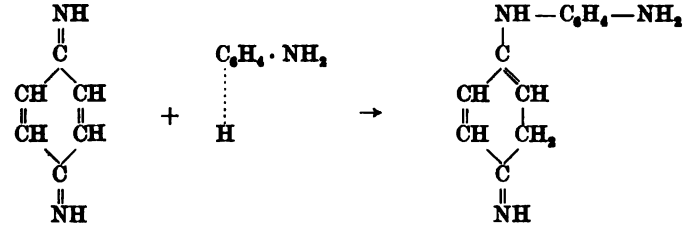




Fällen mit Vorteil anwendbar, und zwar ist diese Beschränkung zurückzuführen auf die große Reaktionsfähigkeit der p-Nitrosoverbindungen, vermöge deren die Kondensationen vielfach einen nicht erwünschten Verlauf nach anderer Richtung nehmen. In der Regel bedient man sich daher behufs Erzielung besserer Ausbeuten der unter 1. angegebenen Methode.

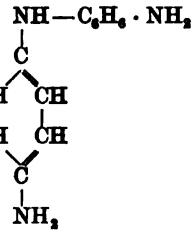
Es sei übrigens schon an dieser Stelle bemerkt, daß die Additionsreaktionen, wie sie bei der Synthese der Chinoniminfarbstoffe in Betracht zu ziehen sind, auch noch eine etwas andere Deutung, als hier angeführt, finden können (vgl. auch S. 252). Man könnte sich z. B. die Addition von Anilin an das einfachste Diimin, $HN = C_6H_4 = NH$, auch etwa folgendermaßen denken (1). Auf diese Addition des Anilins an

(1)



die konjugierte Doppelbindung des Diimins folgt eine der Enolisierung entsprechende Wanderung des Wasserstoffes vom Kohlenstoff der CH_2-Gruppe an den Stickstoff der NH-Gruppe, und es entsteht das Leukoindamin (2). Welche Auffassung den Tatsachen besser entspricht,

(2)

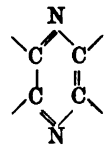


muß zurzeit dahingestellt bleiben. Es mag aber darauf hingewiesen werden, daß die Addition und Abspaltung von Wasserstoff, d. h. der Übergang der Farbstoffe in die entsprechenden Leukoverbindungen (oder der Diimine in die Diamine) und der umgekehrte Vorgang der Farbstoff- oder Diiminbildung aus den Leuko- oder Diaminoverbindungen gemäß der letzterwähnten Auffassung eine etwas umständliche, wenig einleuchtende Erklärung erfordert.

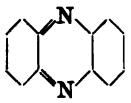
h) Azinfarbstoffe.

Die Azinfarbstoffe sind gekennzeichnet durch den sog. Azinring (3), gebildet aus 2 p-ständigen Stickstoffatomen und aus 4 Atomen Kohlenstoff, von denen je 2 einem aromatischen Rest angehören. Man bezeichnet diesen sechsgliedrigen Pyrazinring vielfach als Chromophor

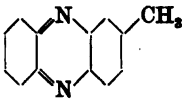
(3)



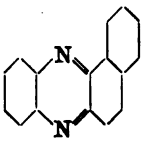
der Azinfarbstoffe, aus dem durch „Verschmelzung" mit aromatischen Kernen die Chromogene entstehen. Je nach den aromatischen Kernen, die mit dem Pyrazinring „verschmolzen" sind, unterscheidet man Phenazine (1), Phenotolazine (2), Phenonaphthazine (3),

(1) 

Phenazin

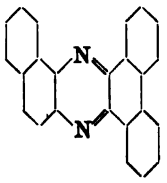
(2) 

Phenotolazin

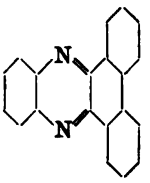
(3) 

Phenonaphthazin

Phenanthronaphthazine (4), Phenanthrophenazine (5) u. dgl. In neuerer Zeit haben auch Anthrachinonazine als Küpenfarbstoffe eine große technische Bedeutung erlangt. Dieselben werden aber nicht in diesem Abschnitt, sondern unter den Küpenfarbstoffen nähere Erwähnung finden. Die eben genannten Chromogene werden zu Farbstoffen durch den Eintritt auxochromer Gruppen, und zwar

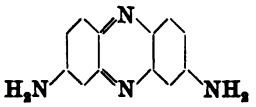
(4) 

Phenanthronaphthazin

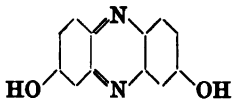
(5) 

Phenanthrophenazin

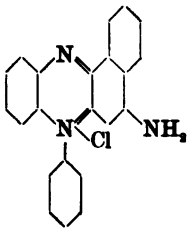
haben bei den basischen Azinfarbstoffen die Amino-, Alkylido- und Arylidogruppen eine weitaus größere Bedeutung als die Hydroxylgruppen. Man unterscheidet bei den Azinfarbstoffen weiterhin noch etwa die folgenden Untergruppen: Eurhodine, Eurhodole, Rosinduline, Isorosinduline, Safranine, Safranole, Aposafranine, Safraninone, Induline und Nigrosine, deren einfachste Vertreter durch folgende Formeln wiederzugeben sind:



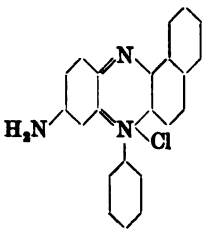
Eurhodin



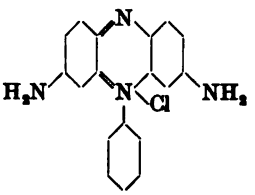
Eurhodol



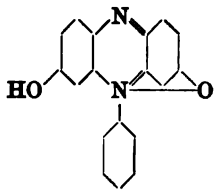
Rosindulin



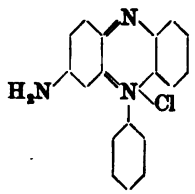
Isorosindulin



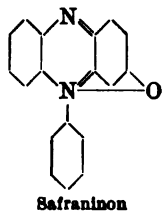
Safranin



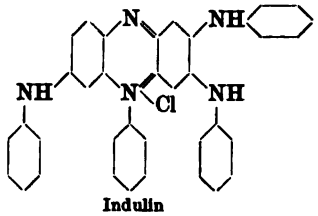
Safranol



Aposafranin



Safraninon

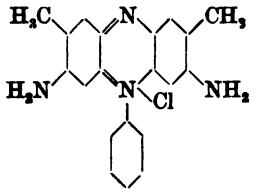


Indulin

Die Konstitution der Induline und Nigrosine ist noch nicht mit aller Sicherheit aufgeklärt. Man darf sie aber wohl, entsprechend obiger Formel, als Phenylanilidosafranine ansehen.

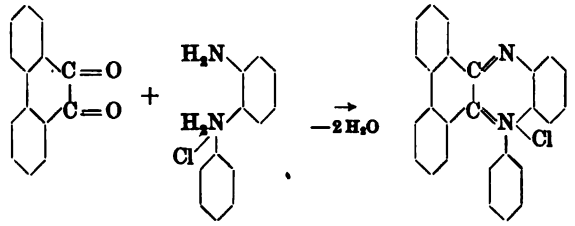
Von größerer Bedeutung sind unter den zahlreichen Azinfarbstoffen diejenigen, in denen sich an einem der beiden mittleren Stickstoffatome des Pyrazinringes, und zwar an demjenigen, zu welchem die auxochromen Gruppen die m-Stellung einnehmen, ein Alkyl- oder Arylrest befindet. Dieser Umstand ist insofern von großer Bedeutung, als dadurch die Basizität der Farbstoffe eine färberisch sehr ins Gewicht fallende Zunahme erfährt. Während die nicht alkylierten oder arylierten Azinbasen, wie z. B. die Eurhodine, nur schwach basischen Charakter besitzen und daher nicht säure- und alkalibeständig sind, stellen die sog. mesoalkylierten und -arylierten Azinfarbstoffe starke Basen von der Art der Ätzalkalien dar. Als Typus eines mesoarylierten Azinfarbstoffes sei das Safranin T angeführt, ein Mesophenyl-Diaminoditolazoniumchlorid (1).

(1)



Was die Synthese der Azinfarbstoffe anlangt, so spielen die reinen Kondensationssynthesen technisch eine geringe Rolle. Als Beispiel sei hier angeführt die Kondensation des Phenanthrenchinons mit dem o-Aminodiphenylaminchlorhydrat. Die Kondensation vollzieht sich unter Austritt von 2 Mol. Wasser, und es entsteht ein Meso-

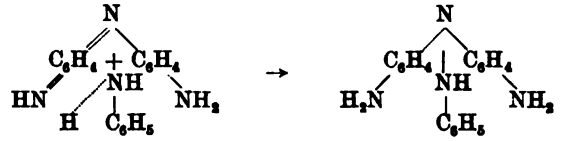
phenylphenanthrophenazoniumchlorid, entsprechend dem Schema (1), das sog. Flavindulin[1]), ein gelber Farbstoff ohne sonderliche technische Bedeutung. Von viel größerer Wichtigkeit sind die Oxydationssynthesen, wobei, wie bereits auf S. 395f. erwähnt, die Indamine, Indoaniline und Indophenole als wichtige Zwischenprodukte in Betracht kommen. Man darf annehmen, daß der Übergang der Indamine in Azinfarbstoffe, z. B. in Safranine, sich in der Weise voll-

(1) 

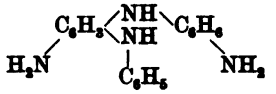
zieht, daß 1 Mol. eines primären Amins addiert wird an die beiden p-ständigen Stickstoffatome des Chinondiimins. Bei dieser Addition zerfällt das primäre Amin in das Wasserstoffatom der Aminogruppe und den Rest NH · Aryl:

$$R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot NH \cdots H;$$

vgl. dagegen S. 395, wonach $H_2N \cdot C_6H_5$ zerfällt in $H \cdots C_6H_4 \cdot NH_2$. Der NH · Arylrest tritt an den mittleren Stickstoff des Indamins, der Wasserstoff an die äußere Iminogruppe, und es entsteht ein N-Arylidoleukoindamin (2), welches durch eine Art Semidinumlagerung (d. h.

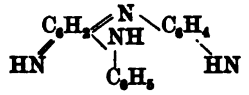
(2) 

durch Abwanderung der Arylidogruppe in den Kern, und zwar vorliegendenfalls in o-Stellung zum mittleren Stickstoffatom) übergeht in das o-Arylido-Leukoindamin (3). Dieses ist gleichzeitig in bezug auf

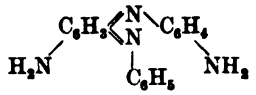
(3) 

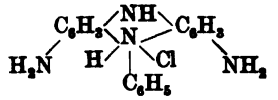
[1]) Die Bezeichnung „Induline" wird vielfach auf technische Produkte angewandt, die tatsächlich keine Induline sind. Auch Farbstoffe, wie die wichtigen Indulinscharlache, sind keine eigentlichen Induline. Die Technik verfährt, übrigens nicht aus Unkenntnis, bei der Namengebung für Farbstoffe in sehr willkürlicher Weise, weshalb man aus den Namen technischer Produkte niemals mit Sicherheit auf die Konstitution oder Klassenzugehörigkeit der Farbstoffe schließen darf. Vielfach auch werden Farbstoffe sehr verschiedener Art mit gleichen oder ähnlichen Namen belegt. Trotz der Verwirrung, die dadurch entstehen kann, wird man der Technik nicht zumuten können, diesen alten Brauch, ihren Produkten willkürliche Phantasienamen beizulegen, zugunsten sprachlicher Korrektheit aufzugeben. Um so mehr Veranlassung zur Genauigkeit besteht auf diesem Gebiet bei rein wissenschaftlichen Bezeichnungen.

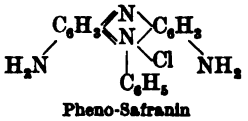
die eine Molekülhälfte ein Triamin von der Stellung 1, 2, 4 und in bezug auf die andere Hälfte ein p-Diamin. Bei der weiteren Einwirkung eines Oxydationsmittels wird die auxochromreichere Hälfte der Oxydation unterliegen, und es entsteht demnach entweder ein o-Anilidoindamin (1) oder ein p-Amino-o-Chinondiimin (2) oder ein im

(1) 

Gleichgewicht befindliches Gemisch beider isomerer Verbindungen. Aber nur die letztere, das o-Diimin (2), ist imstande, durch eine Art intramolekulare Addition den Ringschluß zu einem Leukoazin (3) zu erleiden, das aber, ebenso wie die Leukoindamine, sehr leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, in das Azin selbst, das Safranin (4),

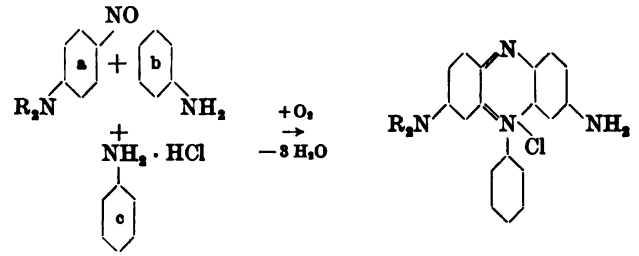
(2)  p-Amino-o-Chinondiimin

(3)  Leukoazin

(4)  Pheno-Safranin

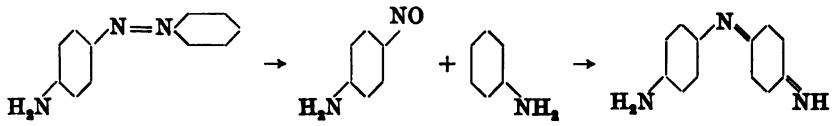
übergeht. Das Gleichgewicht wird also fortgesetzt zugunsten des o-Diimins gestört, bis sämtliches Indamin in Azin übergegangen ist, mit anderen Worten das Gemisch der beiden isomeren Diimine reagiert wie ein einheitliches o-Diimin, auch dann, wenn das p-Diimin anfänglich vorherrschen sollte.

Indamine entstehen, wie bereits auf S. 394 erwähnt, nicht nur durch gemeinsame Oxydation eines p-Diamins und eines Monoamins mit unbesetzter p-Stellung, sondern auch, und zwar unmittelbar, durch die Wechselwirkung zwischen den p-Nitrosoverbindungen von Aminen (und Phenolen) einerseits und Aminen andererseits. Demgemäß lassen sich Azine auch aufbauen aus 1 Mol. einer p-Nitrosoverbindung (a), 1 Mol. eines Amins mit unbesetzter p-Stellung (b) und 1 Mol. eines primären Amins (c). Der einfachste Fall wäre, unter Fortlassung aller obenerwähnten Zwischenstufen, folgender (5). Tatsächlich ver-

(5) 

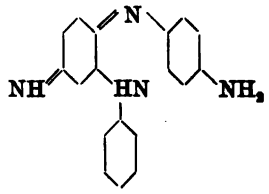
läuft die Synthese infolge von Nebenreaktionen durchaus nicht so glatt.

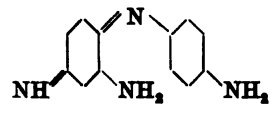
Den p-Nitrosoverbindungen analog reagieren gewisse p-Aminoazofarbstoffe, z. B. Aminoazobenzol, welches unter geeigneten Bedingungen, z. B. mit Anilinchlorhydrat, bei höherer Temperatur reagiert wie eine Mischung aus p-Nitrosoanilin und Anilin (1). Ähnlich verhält es sich mit p-Aminoazotoluol und Aminoazonaphthalin (vgl. auch S. 413). Demgemäß lassen sich Safranine auch erhalten aus der Wechselwirkung zwischen p-Aminoazofarbstoffen und Aminen. Auf diese Weise sind schon seit langen Jahren zahlreiche Azinfarbstoffe erhalten

(1) 

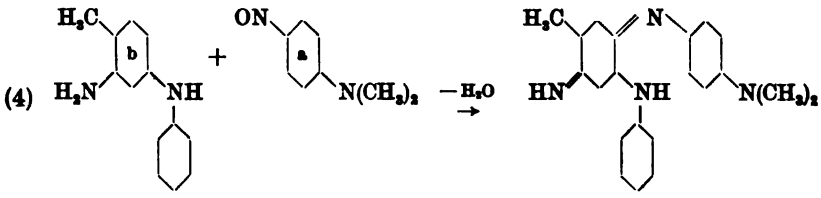
worden (siehe auch Rosinduline, S. 413f.). Die Reaktion verläuft vielfach infolge der hohen Temperaturen wenig einheitlich und führt leicht, offenbar infolge gleichzeitiger Arylidierung, zu schwer löslichen Indulinen und Nigrosinen neben den eigentlichen Safraninen.

Die obenerwähnten o-Arylidoindamine (2) oder die noch einfacher gebauten o-Aminoindamine (3) lassen sich aber auch noch auf einem

(2) 

(3) 

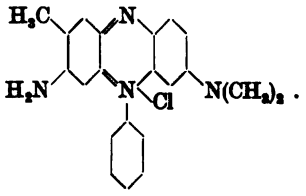
anderen Wege als durch Addition eines primären Amins an ein Indamin erhalten. Verwendet man nämlich beim Aufbau des Indamins (außer dem p-Diamin bzw. der p-Nitrosoverbindung) statt des einfachen Monoamins ein arylsubstituiertes m-Diamin, etwa das Phenyl-m-Toluylendiamin, so erhält man, z. B. bei der Kondensation mit p-Nitrosodimethylanilin, ein Indamin oder Leukoindamin, in welchem sich, und zwar in o-Stellung zum mittleren Stickstoff, eine Anilidogruppe befindet (4), und dieses Anilidoindamin ist in gleicher Weise wie das obenerwähnte o-Arylidoindamin zur Bildung eines Safranin-

(4) 

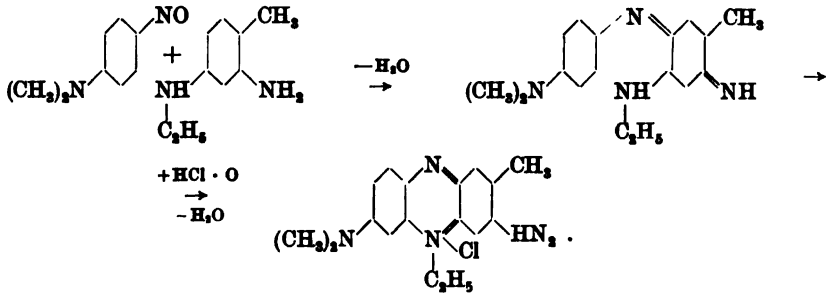
farbstoffes (1), des Rhodulinvioletts, durch intramolekulare Addition und Oxydation befähigt.

Analoge Farbstoffe, Rhodulinrot B und G, entstehen beim Ersatz des Nitrosodimethylanilins durch das p-Nitrosomonoäthyl-Anilin bzw. -o-Toluidin.

(1)

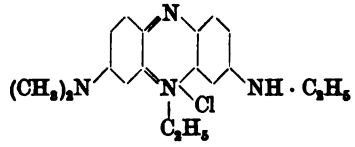


Verwendet man statt des Phenyl-m-Toluylendiamins ein am Stickstoff alkyliertes m-Diamin, so entsteht in entsprechender Weise ein am Azinstickstoff alkyliertes Azin:

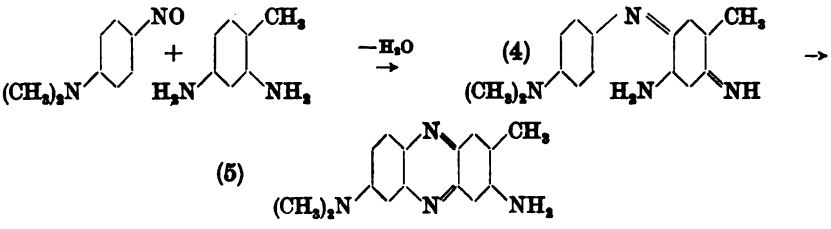


Ein Farbstoff dieser Art ist das Echtneutralviolett B (3) aus Nitrosodimethylanilin und symmetrischem Diäthyl-m-Phenylendiamin, und verwendet man schließlich ein primäres m-Diamin, wie m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin selbst, so ist der entstehende Azin-

(3)

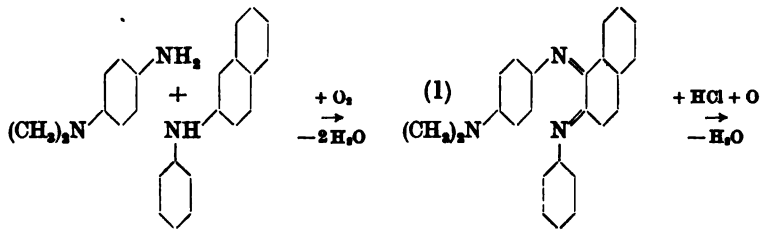


farbstoff am mittleren Azinstickstoff nicht substituiert, und man erhält also ein Eurhodin (5), das Neutralrot extra; als Zwischenprodukt entsteht ein Indamin (4), das Toluylenblau.

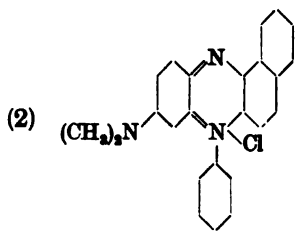


(5)

Ähnlich wie die m-Diamine reagieren β-Naphthylamin und seine Alkyl- oder Arylderivate. Es bilden sich bei der gemeinsamen Oxydation mit p-Diaminen Zwischenstufen (1), in denen, abweichend von den gewöhnlichen Indaminen, die zweite Amino- oder Iminogruppe sich nicht in p-, sondern in o-Stellung zum mittleren Stickstoff befindet. Aber



(1)

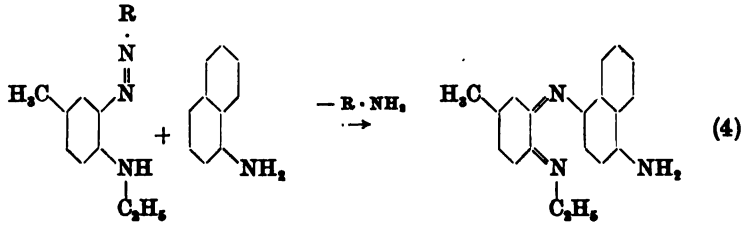


(2)

Neutralblau, ein Isorosindulin

diese o-ständige Aminogruppe hat in diesem Fall eine erhöhte Bedeutung, da sie das für die Bildung des Azinfarbstoffes [(2), Neutralblau] erforderliche zweite Atom Stickstoff liefert. Derartige Indamine oder Leukoindamine mit o-ständiger Amino- bzw. Iminogruppe lassen sich auch dadurch erhalten, daß man statt eines p-Nitrosoamins ein o-Nitrosoamin oder, entsprechend dem oben (siehe S. 403) Gesagten, statt eines p- einen o-Aminoazofarbstoff (3) anwendet, welcher analog dem

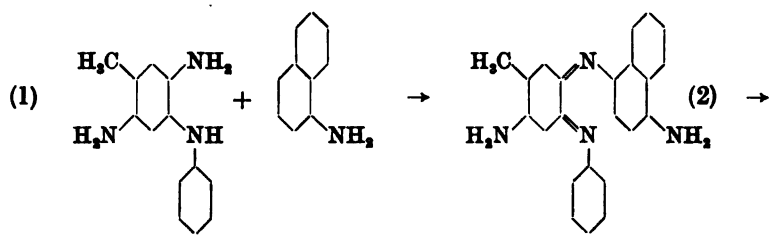
(3)

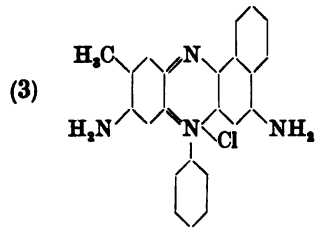


(4)

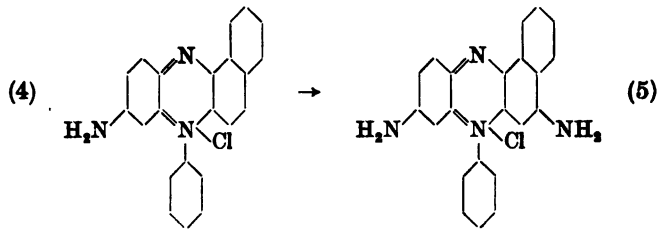
p-Aminoazofarbstoff unter geeigneten Bedingungen wie eine Mischung aus o-Nitrosoamin und Amin unter Indaminbildung (4) reagiert. Statt der o-Nitrosoverbindungen lassen sich auch gewisse o-Diamine verwenden. Ist das o-Diamin gleichzeitig ein p-Diamin, also ein Tri-

amin (1), oder verwendet man statt eines o-Aminoazofarbstoffes einen o, p-Diaminoazofarbstoff, so entsteht bei der oxydierenden Kondensation ein Indamin (2) bzw. Leukoindamin mit drei auxochromen Gruppen, von denen die eine sich in o-Stellung zum mittleren Stickstoff befindet, so daß auch hierdurch die Bedingungen zur unmittelbaren Entstehung eines Diaminoazinfarbstoffes (3) aus dem substituierten Indamin gegeben sind.





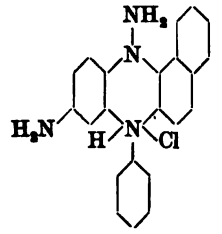
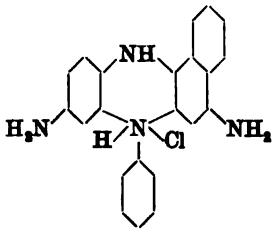
Bemerkenswert ist die Fähigkeit gewisser Monoaminoazinfarbstoffe in Diamino- bzw. Aminooxyazinfarbstoffe überzugehen, und zwar tritt hierbei die zweite auxochrome Gruppe (Amino-, Alkylido-, Arylido-, Hydroxyl-) ausschließlich in die p-Stellung zum mittleren Stickstoff des früheren Indamins (4) → (5). Dieser Umstand läßt vermuten, daß die



erwähnte Substitution des p-ständigen Wasserstoffes durch eine auxochrome Gruppe darauf beruht, daß sich eine Anlagerung von Ammoniak, Amin oder Wasser an die chinoide Bindung des Azinfarbstoffes vollzieht, und daß alsdann eine Wanderung der am mittleren Stickstoff befindlichen auxochromen Gruppe in den Kern, und zwar in die p-Stellung stattfindet, worauf sich schließlich die Oxydation des Leukoazins zum substituierten Azinfarbstoff vollzieht. Demnach wären

in dem eben angeführten Falle, beim Übergang des Isorosindulins (4) in das Diaminoazin (5) (siehe S. 406) etwa die folgenden Zwischenstufen anzunehmen (1).

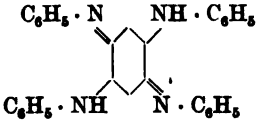
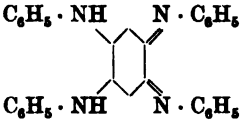
Derartige Substitutionen finden höchstwahrscheinlich statt bei einer technisch wichtigen Azinsynthese, welche als Indulinschmelze bezeichnet wird und welche darin besteht, daß Aminoazofarbstoffe

(1)  und 

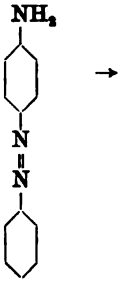
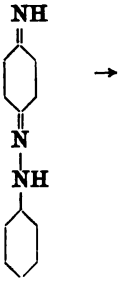
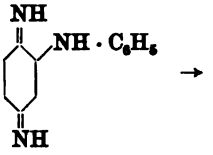
N-Amino-Leuko-Isorosindulin Leuko-Safranin

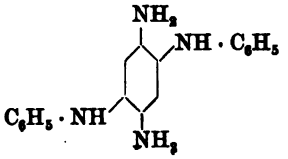
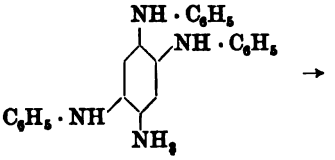
mit aromatischen Aminen und deren Chlorhydraten auf höhere Temperaturen erhitzt werden. Hierbei reagiert der Aminoazofarbstoff, wie bereits oben auf S. 403 erwähnt, teilweise als p-Nitrosoverbindung primäres Amin. Es entstehen indaminartige Zwischenprodukte, die durch Ringschluß zunächst in einfachere Azine, teilweise aber durch weitere Substitution in höher arylidierte Azine, d. h. Induline, übergehen.

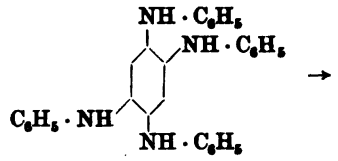
Als Zwischenprodukt bei derartigen Indulinschmelzen ist ferner das sog. Azophenin isoliert worden, ein Tetraphenyldiaminochinondiimin von der Konstitution (2).

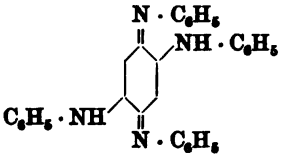
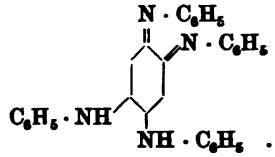
(2)  oder 

Für die Entstehung des Azophenins in der Aminoazobenzolschmelze dürfte wohl die folgende Reaktionsfolge in Betracht kommen:

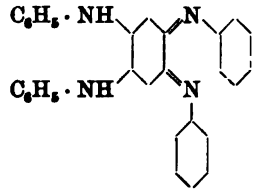
(3)  (4)  (5) 

(6)  (7) 

(8)  →

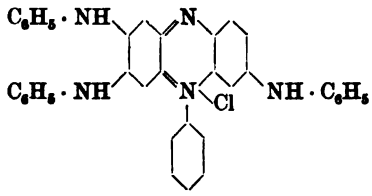
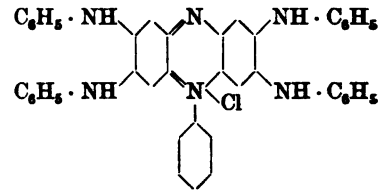
(9)  oder (10) 

Es ist anzunehmen, daß dieses Azophenin (1) in der Schmelze durch intramolekulare Addition und nachfolgende Oxydation zunächst in ein Anilido-Aposafranin (2) und darauf unter der Einwirkung von Anilin

(1)  (2)

und Anilinchlorhydrat in das substituierte Safranin von der Konstitution (3) übergeht.

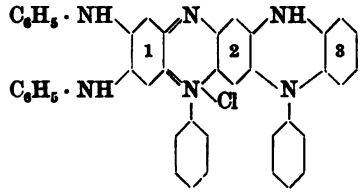
Aber auch hiermit ist der Substitutionsprozeß bei geeigneten Reaktionsbedingungen anscheinend noch nicht zu Ende. Offenbar vermag das substituierte Safranin als o- oder p-Chinondiimin zu reagieren und gemäß der obenerwähnten Reaktion nochmals Anilin zu addieren und darauf den Arylidorest in den Kern wandern zu lassen, wodurch das Tetraanilido-ms-Phenyldiphenazoniumchlorid oder Tetraphenyldiaminosafranin von der Konstitution (4), d. h. das Indulin, entsteht. Noch

(3)  (4) 

höher molekulare Safranine entstehen offenbar in analoger Reaktion aus Nitrobenzol + Anilinchlorhydrat und werden als Nigrosine bezeichnet. Sie sind fast durchgehends so schwer löslich in Wasser, daß sie entweder in Spiritus gelöst oder in Form ihrer Sulfonsäuren technische Verwendung finden. Was die Konstitution dieser bisher noch nicht mit Sicherheit erforschten Farbstoffe anlangt, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß ein Azin von der Zusammensetzung des obenerwähnten Indulins (4) analog reagiert wie das Azophenin, d. h.

daß aus zwei o-ständigen Anilidogruppen ein neuer Azinring entsteht, wodurch das Indulin zunächst in einen Farbstoff (1) von der Konstitution eines Fluorindins übergeht, der bei entsprechenden Reaktionsbedingungen, analog den Aposafraninen und Rosindulinen, zu neuen Substitutionen im Kern 3 geeignet sein dürfte.

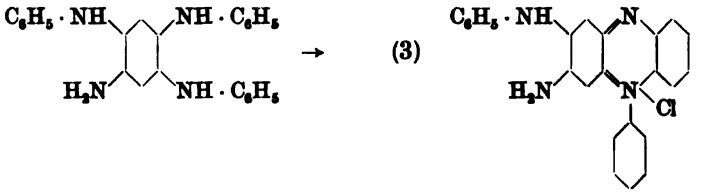
(1)



Wie aus vorstehendem ersichtlich ist, lassen sich durch Azinbildung unter Umständen unter geeigneten Reaktionsbedingungen sieben aromatische Reste, bei den Nigrosinen und dem Anilinschwarz (siehe dieses) anscheinend noch mehr, zu einem einzigen Farbstoffmolekül vereinigen.

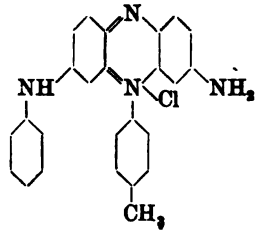
In analoger Weise wie aus dem Tetraphenyldiaminochinondiimin, dem Azophenin, ein Phenylanilidoaposafranin entsteht, erhält man aus dem entsprechenden Triphenyldiaminochinondiimin bzw. der entsprechenden Leukoverbindung [s. S. 407, (2)] das einfache Anilidoaposafranin (3), das, als „einfachstes Indulin" (nach O. Fischer und E. Hepp), aus der Schmelze isoliert werden kann.

(2) → (3)



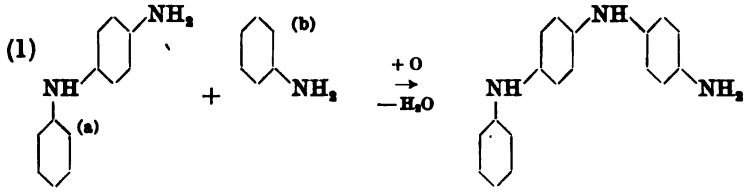
Von Interesse ist noch eine Synthese von Azinfarbstoffen, die gegenwärtig zwar von untergeordneter technischer Bedeutung ist, in der Geschichte der Teerfarbstoffe jedoch eine hervorragende Rolle gespielt hat. Es ist das die Synthese des Mauveins durch W. H. Perkin den Älteren. Das Perkinsche Mauvein entspricht der Zusammensetzung (4) und wird erzeugt durch Oxydation eines Gemisches von 1 Mol. Toluidin und 3 Mol. Anilin. Als erstes Zwischenprodukt ist wohl das p-Aminodiphenylamin anzusehen, welches durch oxydative Verkettung zweier

(4)



Anilinreste entsteht, gemäß einer Reaktion, über deren Verlauf man im Zweifel sein kann, die aber offenbar auch bei der Entstehung des Anilinschwarz von grundlegender Bedeutung ist. Das p-Aminodiphenylamin ist ein p-Diamin und als solches zur Indaminbildung geeignet, die sich nach dem bekannten Schema vollzieht (1), indem das p-Aminodiphenylamin (a), unter intermediärer Bildung eines p-Diimins, mit 1 Mol. Anilin (b) zu einem phenylierten Leukoindamin bzw. Indamin zusammentritt, das alsdann in bekannter Weise (siehe S. 401f.) in ein Anilidoindamin und weiterhin in das Azin übergeht.

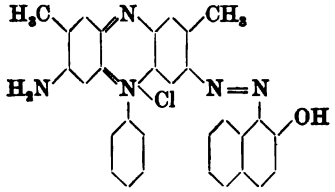
(1)



Wie bei den basischen Triphenylmethan- und Xanthenfarbstoffen, so spielt auch bei den Azinfarbstoffen, und zwar insbesondere bei den Rosindulinen und Isorosindulinen, die nachträgliche Sulfonierung der Farbstoffe eine wichtige Rolle. Man erhält dadurch Substanzen, die als Sulfonsäuren in Wasser wesentlich leichter löslich sind und als sog. Egalisierfarbstoffe in der Wollfärberei eine wichtige Rolle spielen.

Von besonderem technischem Interesse, wenn auch heute nicht mehr in gleichem Maße wie früher, ist die Tatsache, daß das gewöhnliche Safranin durch Diazotieren und Kuppeln mit Azokomponenten (β-Naphthol, Phenol, Dimethylanilin) in Azofarbstoffe übergeführt werden kann, von denen insbesondere der β-Naphtholfarbstoff wegen seines schönen indigoartigen Tones ausgiebige Verwendung in der Baumwollfärberei unter dem Namen Indoinblau gefunden hat (2). Im übrigen dienen

(2)

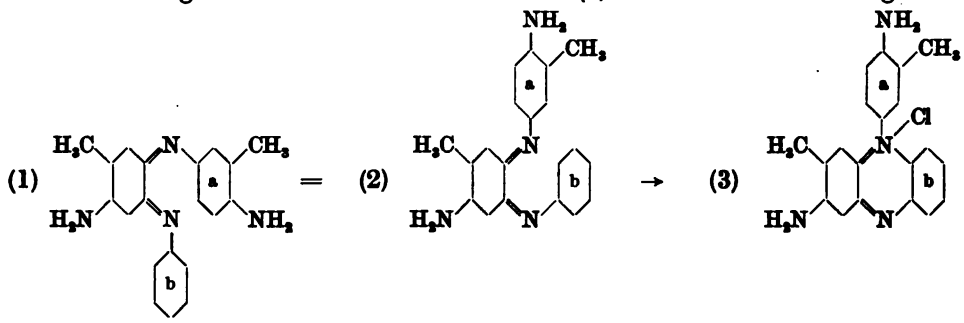


die Azinfarbstoffe, soweit sie basischer Natur sind, zum Färben der mit Tannin und Antimon gebeizten Baumwolle, und es beruht ihre technische Bedeutung teils auf ihrer Echtheit gegen Alkali, teils auf ihrer Beständigkeit gegen Reduktionsmittel, indem die letztere Eigenschaft sie zur Verwendung in der Zeugdruckerei, z. B. bei Reduktions-Ätzen, geeignet macht.

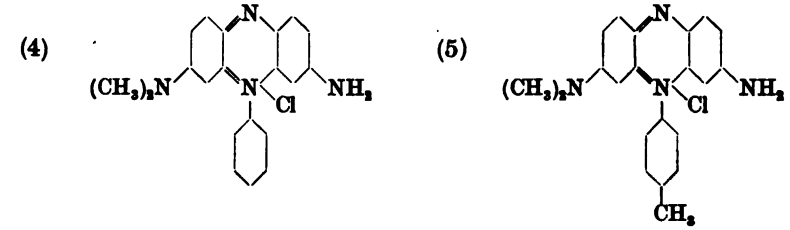
In Ergänzung des bereits oben Gesagten sei zusammenhängend noch folgendes angefügt:

1. Synthesen von Azinfarbstoffen nach Art des Safranins T, d. h. aus 1 Mol. p-Diamin und 1 Mol. eines primären, sekundären oder ter-

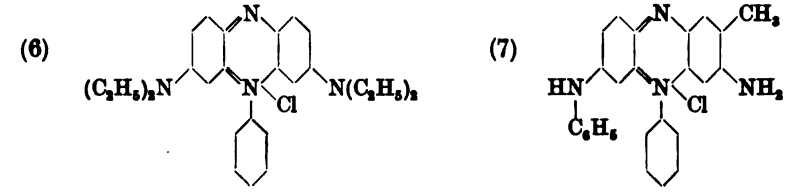
tiären Monamins mit unbesetzter Parastellung und 1 Mol. eines primären Amins. Bezüglich der Synthese des Safranins T haben Barbier und Sisley (1908) die Feststellung gemacht, daß neben dem normalen Farbstoff (siehe S. 400) noch ein isomeres, wesentlich anderes gebautes Azin der Konstitution (3) entstehe. Die Richtig-



keit jener Annahme erscheint nicht ausgeschlossen, obwohl es als überraschend gelten muß, daß die intramolekulare Addition sich auf den Benzolkern b statt auf den, infolge der Aminogruppe, reaktionsfähigeren Benzolkern a erstrecken sollte. Bei der Synthese analoger Safranine ist das Auftreten derartiger Isomeren bis jetzt nicht festgestellt worden. Solche Safranine sind das Methylenviolett oder Safranin extra bläulich (4) und das nahe verwandte Safranin MN (5) aus p-Aminodimethylanilin und 2 Mol. Anilin bzw. 1 Mol. Anilin und



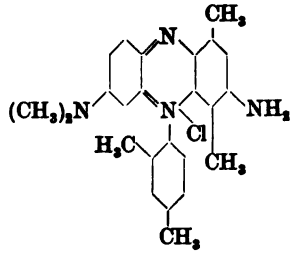
1 Mol. o- oder p-Toluidin, ferner das Amethystviolett (6) aus 1 Mol. p-Aminodiäthylanilin und 1 Mol. Diäthylanilin und 1 Mol. Anilin oder p-Toluidin und das Methylheliotrop (7) aus 1 Mol. p-Aminodiphenylamin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin. Das Methylheliotrop ist nahe verwandt mit Perkins Mauvein, und die eben angeführte Synthese des Heliotrops bestätigt die Vermutungen über den Reaktionsverlauf beim Mauvein (siehe S. 409f.).



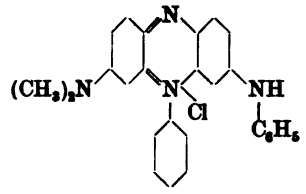
2. Synthesen von Azinfarbstoffen mittels der p-Nitrosoverbindungen. Bei der Einwirkung der p-Nitrosoverbindungen auf

a) primäre Monamine, wie z. B. die Chlorhydrate des Anilins und selbst des o- oder des o- + p-Toluidins, entstehen, offenbar infolge des anormalen Verlaufes der Reaktion, anscheinend wenig einheitliche Produkte, wie **Nigramin, Indamin 3R und 5R, Rubramin** u. dgl. Wesentlich anders schon gestaltet sich die Farbstoffbildung bei Verwendung der Xylidine (m- und p-Xylidin), die zu einem wohl einheitlichen **Tanninheliotrop** (1) führt. Bei der Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf

(1)

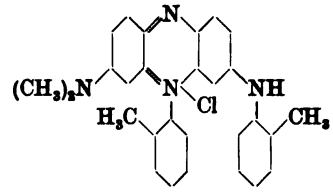


(2)

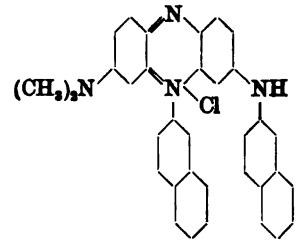


b) m-Diamine, wie Diphenyl- oder Di-o-Tolyl-m-Phenylendiamin oder das sulfonierte Di-β-Naphthyl-m-Phenylendiamin, werden erhalten das **Indazin** (2), das **Metaphenylenblau** (3) und das **Naphthazinblau**, dessen unsulfonierte Base der Formel (4) entspricht; die Stellung der Sulfogruppen ist unbestimmt.

(3)

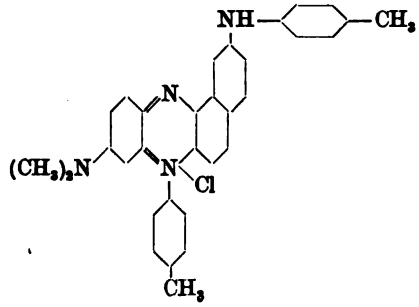


(4)



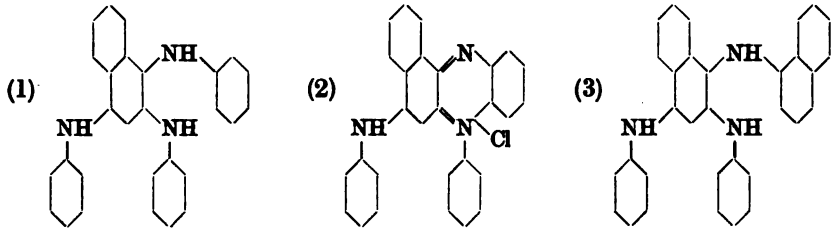
c) aus arylierten β-Naphthylaminen entstehen die **Isorosinduline** (siehe S. 405, **Neutralblau**); aus dem Di-p-Tolyl-2, 7-Naphthylendiamin und p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat z. B. das **Basler Blau** (5).

(5)

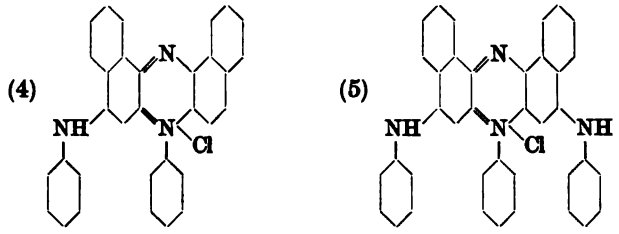


3. Synthesen von Azinfarbstoffen mittels der o- und p-Aminoazofarbstoffe. In diesem Falle entstehen Rosinduline bei Verwendung von α-Naphthylamin und α-Naphthylaminazofarbstoffen.

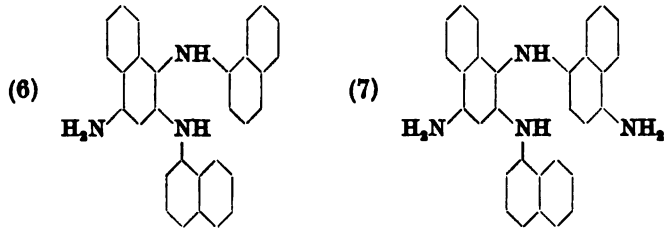
a) p-Aminoazofarbstoffe. Erhitzt man Anilindiazo-α-Naphthylamin mit Anilin und Anilinchlorhydrat auf höhere Temperatur, so bildet sich, offenbar über das dem Azophenin entsprechende Zwischenprodukt (1), ein 1, 2, 4-Trianilidonaphthalin, hinweg, das Chlorhydrat einer Rosindulinbase (2), die nach der Sulfonierung das als Egalisier-



farbstoff für Wolle geschätzte Azokarmin G in Teig liefert. In analoger Weise entsteht aus demselben Azofarbstoff beim Verschmelzen mit α-Naphthylamin- und Anilinchlorhydrat, über das hypothetische Zwischenprodukt (3) und das ihm entsprechende Rosindulin (4), durch weitere Arylidierung ein meso-Phenyldianilidodinaphthazoniumchlorid (5), dessen Sulfonsäure unter der Bezeichnung Walkblau im Handel erscheint. Läßt man schließlich nur Naphthalinderivate

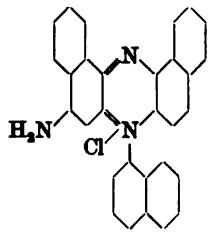


aufeinander reagieren, so entstehen Amino-meso-Naphthyldinaphthazinderivate, z. B. aus Aminoazonaphthalinchlorhydrat und α-Naphthylamin, über die hypothetischen Zwischenprodukte (6) und (7), die

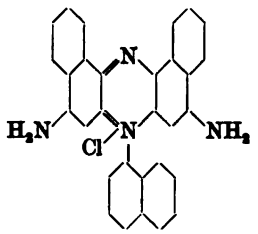


beiden Farbstoffe (1) bzw. (2), deren Gemisch als Magdalarot bezeichnet und in sehr beschränktem Umfange färberisch (für Seide) verwendet wird.

(1)



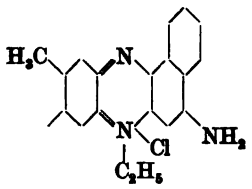
(2)



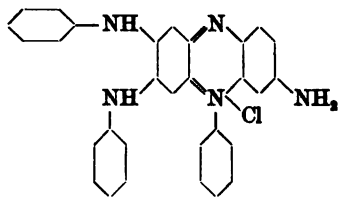
b) o-Aminoazofarbstoffe. Als Beispiel der Synthese eines Rosindulins aus einem o-Aminoazofarbstoff sei angeführt der Indulinscharlach (3) aus Sulfanilsäure-diazo-monoäthyl-p-Toluidin und α-Naphthylamin (siehe S. 405), der nach erfolgter Sulfonierung gleichfalls einen sehr wertvollen Egalisierfarbstoff darstellt.

Bezüglich der Induline und Nigrosine aus Aminoazobenzol und Anilinchlorhydrat bzw. Nitrobenzol und Anilinchlorhydrat sei noch bemerkt (siehe auch S. 407), daß neben dem „einfachsten Indulin", einem Anilidoaposafranin (siehe S. 409), durch frühzeitige Unterbrechung der Indulinschmelze noch ein weiteres einfaches Indulin, das Indaminblau (4), ein basischer Baumwollfarbstoff, aufgefunden

(3)

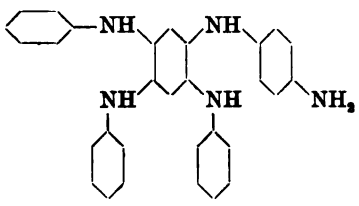


(4)

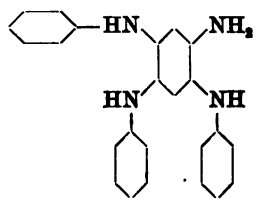


wurde, für dessen Entstehung mehrere Möglichkeiten in Betracht kommen, u. a. die Annahme, daß er sich aus dem „einfachsten Indulin" durch weitere Arylierung und Amidierung oder aus dem Zwischenkörper (5) gebildet habe. Dieser Zwischenkörper (5) könnte seinerseits aus dem Triphenyl-1, 2, 4, 5-Tetraaminobenzol [(6), siehe S. 407]

(5)

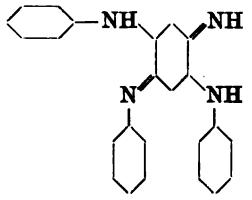


(6)

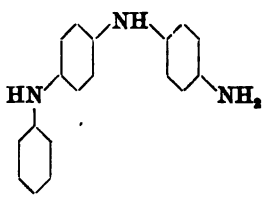


bzw. dem ihm entsprechenden Chinondiimin (1) entstanden sein, falls man nicht eine analoge Leukoindaminbildung (2) schon in einem früheren Stadium der Synthese für wahrscheinlich hält.

(1)



(2)

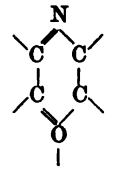


Die Sulfonsäuren der höher molekularen spritlöslichen Induline und Nigrosine mit sechs, sieben und mehr Benzolkernen dienen unter den verschiedenartigsten Bezeichnungen in Form von wasserlöslichen Indulinen und Nigrosinen als saure Wollfarbstoffe.

1) Oxazine.

Den Azinfarbstoffen außerordentlich nahe stehen die Oxazine. Sie unterscheiden sich, was ihre Konstitution anlangt, von ersteren dadurch, daß sie an Stelle des zweiten Atoms Stickstoff im Pyrazinring 1 Atom Sauerstoff enthalten. Sie stehen andererseits auch den Xanthenfarbstoffen nahe. Von diesen unterscheiden sie sich dadurch, daß sie an Stelle des sog. „Methankohlenstoffes" 1 Atom Stickstoff enthalten. Faßt man den Oxazinring (3) analog dem Pyrazinring als Chromophor

(3)



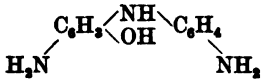
der Oxazinfarbstoffe auf, so entstehen die entsprechenden Chromogene durch „Verschmelzung" dieses Oxazinringes mit aromatischen Kernen. Die so entstehenden Chromogene bezeichnet man je nach den in ihnen enthaltenen aromatischen Resten als Diphenoxazine, Phenotoloxazine, Phenonaphthoxazine, Dinaphthoxazine usw. Durch den Eintritt auxochromer Gruppen in die Chromogene entstehen die Farbstoffe, die in analoger Weise als Diphenazoxonium-, Ditolazoxonium-, Phenonaphthazoxonium-, Dinaphthazoxoniumfarbstoffe bezeichnet werden. In diesen Farbsalzen ist das Halogen gemäß neuerer Anschauung nicht mit dem Stickstoff, sondern mit dem Sauerstoff verbunden, der also in diesen Farbstoffen als vierwertiges Element fungiert, wie wir Analoges u. a. bereits bei den Xanthenfarbstoffen kennen gelernt haben, obwohl die Rolle des Sauerstoffs auf Grund der neueren Untersuchungen, insbesondere Gombergs, wieder etwas zweifelhaft geworden ist (siehe S. 297ff.).

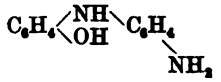
Was die Synthesen der Oxazinfarbstoffe anlangt, so ist die Zahl der Möglichkeiten wesentlich eingeschränkt infolge des Umstandes, daß die Darstellung der sog. mesoalkylierten und mesoarylierten Derivate (die vermöge der Fünfwertigkeit des Stickstoffes bei den Azinen nicht nur theoretisch, sondern auch technisch eine große Rolle spielt) bei den Oxazinfarbstoffen infolge der Vierwertigkeit des Sauerstoffes ausgeschlossen ist. Immerhin gestalten sich die Oxazinsynthesen außerordentlich mannigfaltig. Auch bei ihnen spielen die Indamine, Indoaniline und Indophenole eine wichtige Rolle. Selbstverständlich muß bei der Auswahl der Komponenten auch der Notwendigkeit, 1 Atom Sauerstoff auf irgendeine Weise, und zwar in o-Stellung zum „mittleren" Stickstoff dem Molekül einzufügen, Rechnung getragen werden, und zwar geschieht dies bei allen Synthesen in der Weise, daß Komponenten, welche eine Hydroxylgruppen bereits in entsprechender Stellung enthalten, angewendet werden.

Man kann die Synthesen in zwei große Gruppen einteilen:

1. Synthesen, bei denen solche normalen Indamine, Indoaniline und Indophenole (oder ihre entsprechenden Leukoverbindungen) als Zwischenprodukte angewendet werden, welche außer den beiden p-ständigen auxochromen Gruppen in o-Stellung zum „mittleren" Stickstoff noch eine Hydroxylgruppe enthalten. Der einfachste Fall wäre z. B. die Verbindung (1).

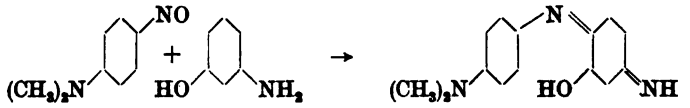
2. Synthesen, bei denen anormal gebaut Indoaniline und Indophenole als Zwischenprodukte angewendet werden, und zwar solche Indoaniline und Indophenole, in denen eine OH-Gruppe in o-Stellung zum mittleren Stickstoff steht, während die andere auxochrome Gruppe sich in p-Stellung befindet, entsprechend der Formel (2).

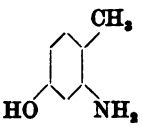
(1) 

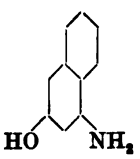
(2) 

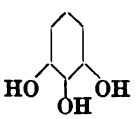
Zu 1. Indamine, Indoaniline und Indophenole von normalem Typus aber dadurch ausgezeichnet, daß sich außerdem noch in o-Stellung zum mittleren Stickstoff eine OH-Gruppe befindet, werden erhalten:

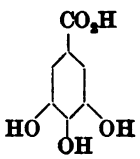
a) dadurch, daß man p-Nitrosoverbindungen einwirken läßt auf m-Aminophenol (3) und Resorzin bzw. ihre Derivate, wie Aminokresole (4), Aminonaphthole (5), Pyrogallol(6), Pyrogallussäure (7) u. dgl.

(3) 

(4) 

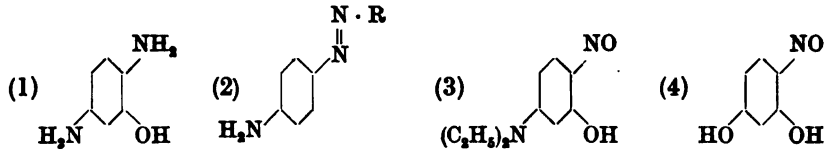
(5) 

(6) 

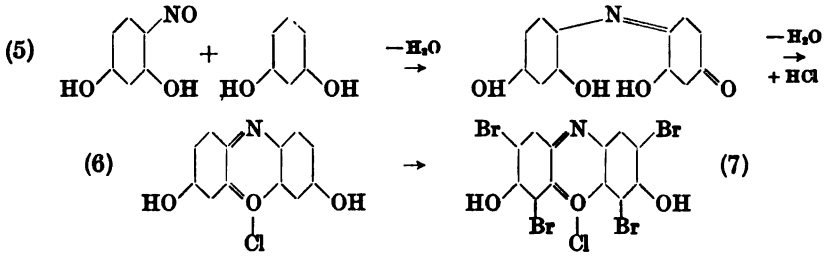
(7) 

An Stelle der p-Nitrosoverbindungen lassen sich auch, wie bereits auf S. 402f. ausgeführt, die entsprechenden p-Diamine oder p-Diaminophenole (1) usw. und schließlich auch die entsprechenden p-Aminoazofarbstoffe (2) anwenden.

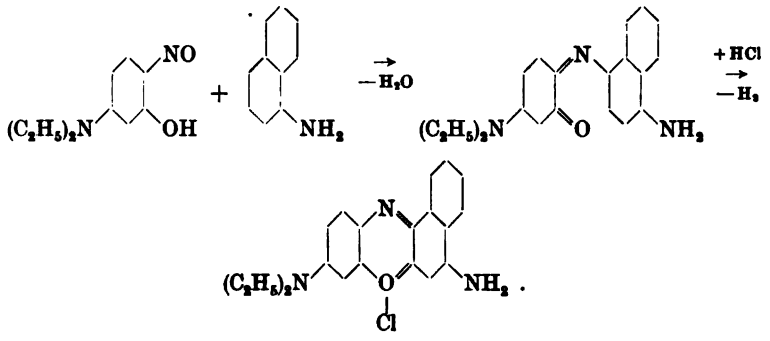
b) durch Kondensation von Nitrosoverbindungen des m-Aminophenols und des Resorzins und ihrer Derivate und zwar solcher Nitrosoverbindungen, in denen sich die Nitroso- und Hydroxylgruppe in o-Stellung zueinander befinden, wie z. B. im Nitrosodiäthyl-m-Aminophenol (3) und im Mononitrosoresorzin (4) — mit Phenolen und Aminen und ihren



Derivaten als zweiten Komponenten. Werden als solche angewendet m-Aminophenole und Resorzine selbst usw., so nimmt die Synthese den Charakter einer reinen Kondensationssynthese an, wie am folgenden Beispiel des Resorufins (6) erläutert werden möge (5).



Durch Bromierung des Resorufins (6) entsteht ein Tetrabromderivat (7), dessen Ammoniaksalz als Irisblau im Handel erscheint. Verwendet man ein einfaches Amin als zweite Komponente, z. B. α-Naphthylamin, so gestaltet sich die Synthese (des Nilblaus) mit dem Nitrosodiäthyl-m-Aminophenol folgendermaßen:

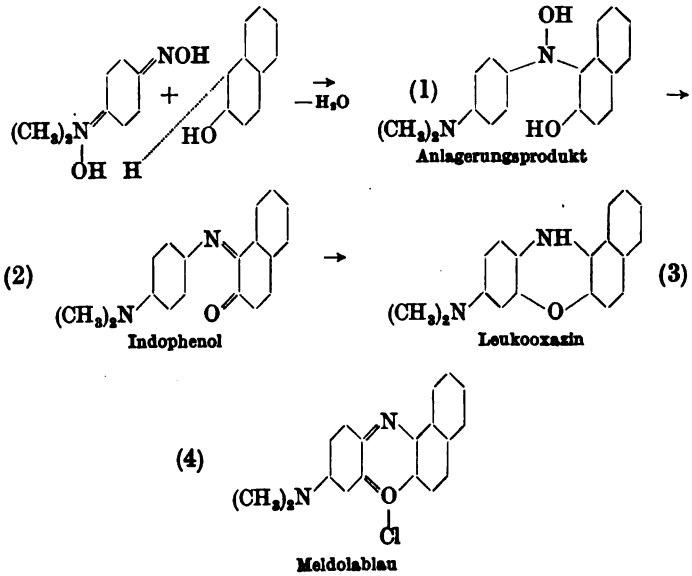


Zu 2. Den unter 1 erwähnten Oxy-Indaminen, -Indoanilinen und -Indophenolen entsprechen als Leukoverbindungen Diphenylamine mit drei auxochromen Gruppen, von denen sich zwei in p- und eine in o-Stellung zum „mittleren" Stickstoff befinden. Es lassen sich Oxazinfarbstoffe aber auch aus solchen Indoanilinen und indophenolartigen Zwischenkörpern erhalten, bei denen die diesen letzteren entsprechenden Leukofarbstoffe nur zwei auxochrome Gruppen, und zwar eine OH-Gruppe in o-Stellung zum mittleren Stickstoff und die zweite auxochrome Gruppe (OH oder NH_2) in p-Stellung besitzen (siehe oben). Derartige Zwischenprodukte können erhalten werden:

a) durch Kondensation von p-Nitrosoverbindungen mit β-Naphthol und seinen Derivaten, wobei die Nitrosogruppe in die o-Stellung zur Hydroxylgruppe eingreift,

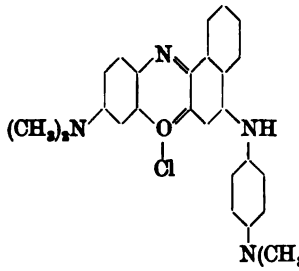
b) durch Kondensation der o-Nitrosoverbindungen von Monoaminen oder Phenolen mit Aminen oder Phenolen, bei denen die p-Stellung unbesetzt ist und bei denen sich demgemäß der Eingriff der Nitrosogruppe in p-Stellung vollziehen kann.

Als Beispiel zu a) sei angeführt die Kondensation des p-Nitrosodimethylanilins mit β-Naphthol. Hierbei entsteht über ein hypothetisches Anlagerungsprodukt (1) als Zwischenprodukt (2) ein indophenolartiger Körper, welcher durch intramolekulare Addition übergeht in ein Leukooxazin (3), das alsbald, insbesondere unter dem oxydierenden Einfluß der noch vorhandenen Nitrosoverbindung, in den Farbstoff selbst, das sog. Meldolablau (4), übergeht. Dieser Farbstoff kann als Dimethylaminophenonaphthazoxoniumchlorid bezeichnet werden. Es ist ein den Isorosindulinen entsprechender Farbstoff, bei dem das

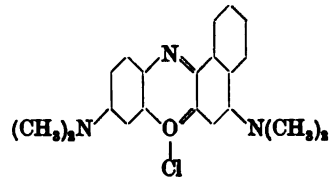


Chromogen nur durch eine auxochrome Gruppe substituiert ist (siehe Neutralblau, S. 405). Derartige Farbstoffe sind aber leicht geneigt, unter geeigneten Bedingungen in Farbstoffe mit zwei auxochromen Gruppen überzugehen (siehe S. 406f). Dies ist bei der Synthese des Meldolablaus ermöglicht durch den Umstand, daß ein Teil der Nitrosoverbindung, und zwar derjenige, der, durch die Oxydation des Leukooxazins zum Farbstoff, selbst zum p-Aminodimethylanilin reduziert wurde, mit dem Blau sich kondensiert in analoger Weise, wie es bereits oben bei der Arylidierung der Azine erläutert wurde. Durch diese Kondensation entsteht ein Farbstoff, Neublau B, dem die Konstitution (1) zugeschrieben wird. Läßt man Dimethylamin auf Meldolablau einwirken, so entsteht Neumethylenblau 2G (2).

(1)

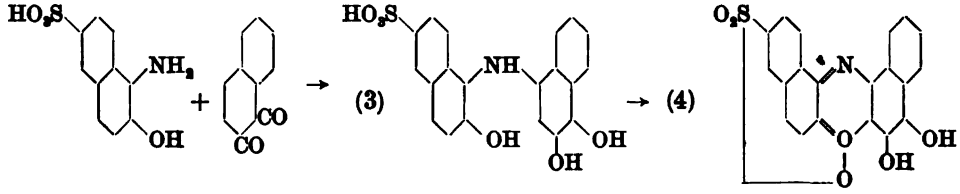


(2)



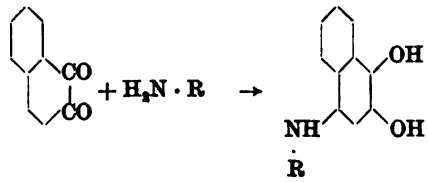
Statt der Nitrosoverbindungen lassen sich auch bei den unter 2 erwähnten Synthesen die zugehörigen p-Aminoverbindungen oder die entsprechenden Aminoazoverbindungen verwenden.

Die Annahme, daß als Zwischenprodukte bei den Oxazinfarbstoffsynthesen o-Oxyindamine usw. von normalem und anormalem Typus entstehen, macht vielleicht auch die Kondensation des β-Naphthochinons z. B. mit der 1, 2, 6-Aminonaphtholsulfonsäure zum Alizaringrün G (4) verständlich. Als Zwischenprodukt entsteht wahrscheinlich hierbei eine sog. Oxyindophenolsulfonsäure bzw. deren Leukoverbindung (3)

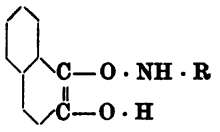


auf Grund einer bekannten Reaktion, wonach β-Naphthochinon mit aromatischen Aminen leicht Arylidohydrochinone liefert (5). Auch

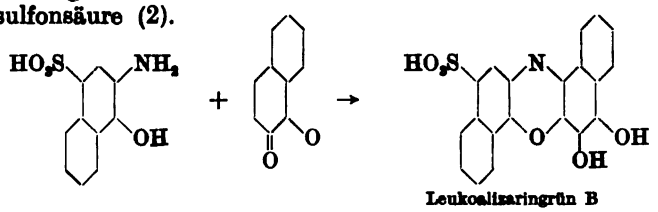
(5)



diese Reaktion dürfte auf einer Anlagerung des aromatischen Amins an das o-Chinon beruhen, an die sich eine Wanderung in den Kern anschließt. Als Zwischenprodukt wäre danach anzunehmen die Verbindung (1).

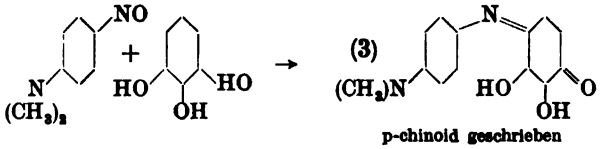
(1) 

Ganz analog der 1, 2, 6- verhält sich die isomere 2, 1, 4-Aminonaphtholsulfonsäure (2).

(2) 

Leukoalizaringrün B

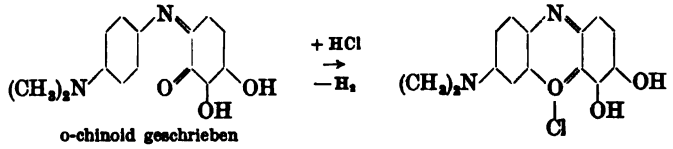
Was die technische Verwendung der Oxazinfarbstoffe anlangt, so haben u. a. diejenigen eine besondere Bedeutung erlangt, welche aus den beiden Komponenten Nitrosodimethylanilin und Pyrogallussäure bzw. ihren Derivaten (Gallussäure, Gallussäuremethylester, Gallamid, Gallussäureanilid) erhalten werden:



oder

(3)

p-chinoid geschrieben

(4) 

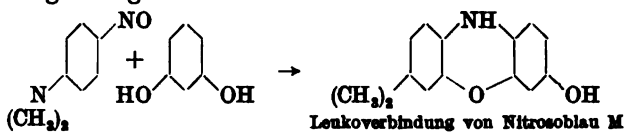
o-chinoid geschrieben

Es sind das die sog. Gallozyaninfarbstoffe, welche dadurch ausgezeichnet sind, daß sie als echte Beizenfarbstoffe insbesondere für den Baumwolldruck Verwendung finden können. Als Zwischenstufen entstehen Dioxy-Indophenole bzw. -Indoaniline (3) oder (4) und die Leukooxazine, die vielfach an Stelle der Farbstoffe selbst, wegen ihrer besseren Löslichkeit, technisch verwendet werden. Aus dem gleichen Grunde bedient man sich, wie bei den Alizarinfarbstoffen, der Bisulfitverbindungen der Gallozyanine. Beim Erhitzen der Gallozyanine mit Sulfiten, Bisulfiten oder Schwefliger Säure auf höhere Temperaturen entstehen Kernsulfonsäuren der Gallozyaninfarbstoffe, wie z. B. das Chromozyanin V oder BVS in Teig.

Im übrigen dienen die basischen Oxazinfarbstoffe zum Färben tanningebeizter Baumwolle, während die sulfonierten Oxazinfarbstoffe als Säurefarbstoffe für Wolle eine gewisse Rolle spielen.

Auch die Oxazinfarbstoffe sind im allgemeinen gegen Reduktionsmittel unempfindlich, d. h. sie werden zwar zu den leicht reoxydablen Leukofarbstoffen reduziert, jedoch nicht zerstört, und finden daher, wie die basischen Azinfarbstoffe, im Ätzdruck Verwendung. Diejenigen Oxazinfarbstoffe, die, wie oben angedeutet (siehe S. 417), vermöge einer reinen Kondensationssynthese entstehen, eventuell in Form ihrer leicht oxydablen Leukoverbindungen, können, da die Oxazinbildung bei geeigneten Bedingungen sehr leicht und glatt erfolgt, unter Umständen auf der Faser erzeugt werden und haben infolgedessen eine gewisse technische Bedeutung, wie z. B. das Nitrosoblau, welches durch die Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit Resorzin entsteht (1). In neuerer Zeit ist für den gleichen Zweck auch der Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin und Pyrogallol, also ein Gallozyaninfarbstoff, vorgeschlagen worden.

(1)



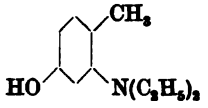
Leukoverbindung von Nitrosoblau M

Im einzelnen sei über die wichtigsten Oxazinfarbstoffe noch folgendes bemerkt:

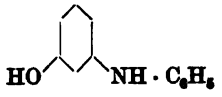
1. Farbstoffe der Oxazinreihe, die über normale o-Oxyindamine und Indophenole entstehen.

Durch Kondensation des p-Nitrosodimethylanilins mit Diäthyl-m-Aminokresol (2) oder m-Oxydiphenylamin (3) entstehen das Kaprilblau (4) bzw. Echtschwarz (5).

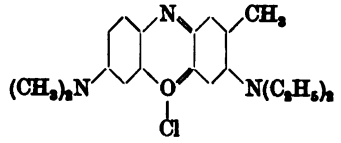
(2)



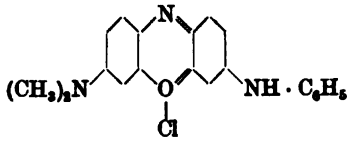
(3)



(4)

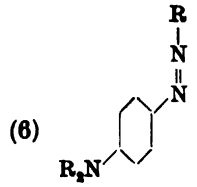


(5)

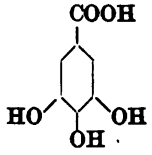


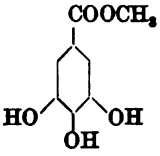
Ein Chromheliotrop wird erhalten, wenn man statt des p-Nitroso-dimethylanilins die p-Nitrosoverbindung eines monoalkylierten aromatischen Amins verwendet, und als Beispiel eines Oxazinfarbstoffes, entstehend aus einem alkylierten p-Aminoazofarbstoff (6) (an

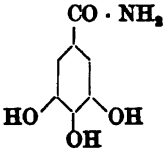
(6)



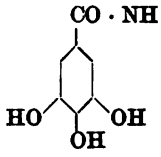
Stelle der entsprechenden p-Nitrosoverbindung) sei angeführt das Gallozyanin MS. Von besonderem Interesse sind die schon oben erwähnten Oxazine, die Pyrogallol und seine Derivate, Gallussäure (1), Gallussäuremethylester (2), Gallamid (3) und Gallanilid (4) als Kom-

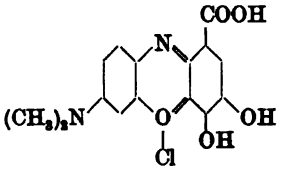
(1) 

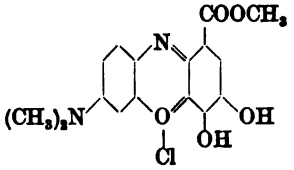
(2) 

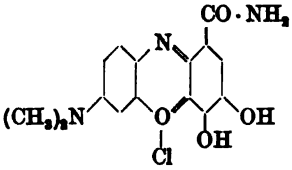
(3) 

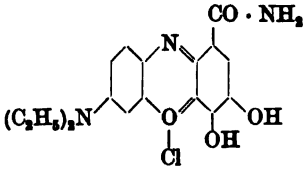
ponenten enthalten, wie Gallozyanin (5), Prune pure (6), Gallaminblau (7), Corein 2 R (8), Gallanilviolett (9) usw. Die Gallozyanine sind ausgezeichnet durch ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Phenolen und aliphatischen sowie aromatischen Aminen. Es entstehen Kondensationsprodukte, die den Arylidosafraninen entsprechen. Bei der Einwirkung von Resorcin (sauer oder alkalisch)

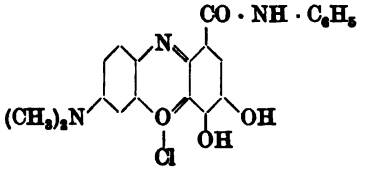
(4) 

(5) 

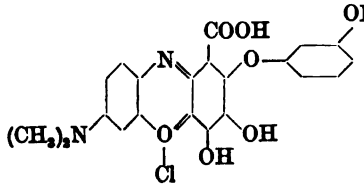
(6) 

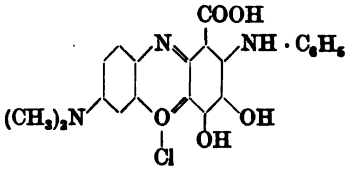
(7) 

(8) 

(9) 

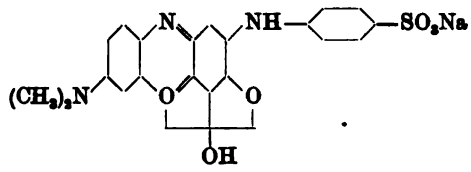
entstehen die Phenozyanine [z. B. (10)] und Ultrazyanine, mit der 2, 6-Naphtholsulfonsäure Schäffer die Gallazine. Kondensiert man das Gallozyanin (5) mit Anilin, so verläuft die Reaktion verschieden, je nach der angewandten Temperatur; bei niedrigen Temperaturen bildet sich das Anilidogallozyanin (11), bei höherer spaltet

(10) 

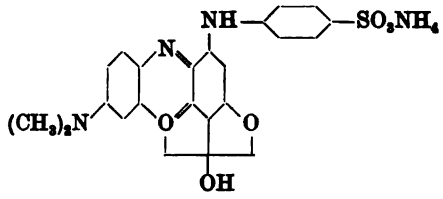
(11) 

sich CO_2 ab, und es entsteht ein Anilidooxazin. Beide Kondensationsprodukte werden durch Sulfonierung in die löslichen Farbstoffe Chromazurin (1) und Delphinblau (2) übergeführt. Bei der Darstellung des Chromazurins (1) findet vor der Sulfonierung die Entfernung der Karboxylgruppe statt. Bemerkenswert ist, daß selbst Ammoniak, ähnlich wie bei den Azinen so auch bei gewissen Oxazinen,

(1)



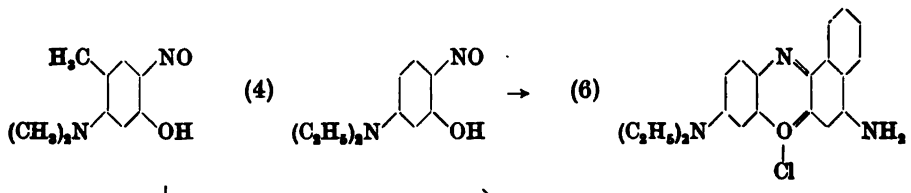
(2)



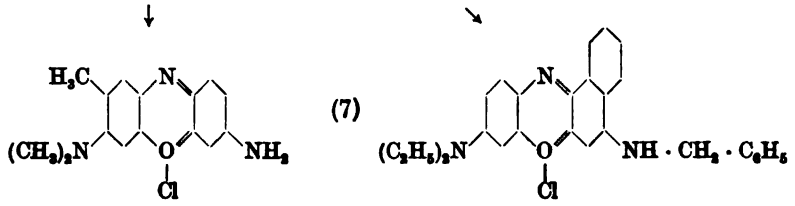
substituierend zu wirken vermag. Auf diese Weise sind aus den sich von der Gallaminsäure (3) ableitenden Gallozyaninen, (7) und (8) auf S. 422, die entsprechenden Aminogallaminblau-Marken erhalten worden.

Aus o-Oxynitrosoverbindungen, Nitrosodimethyl-m-Aminokresol (3) und Nitrosodiäthyl-m-Aminophenol (4), wurden dargestellt die Farb-

(3) (4) (6)



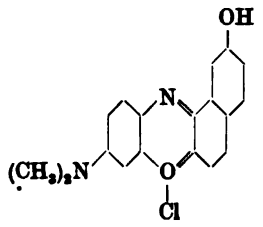
(5) (7)



stoffe Kresylblau (5) sowie die beiden Marken Nilblau A und 2B, (6) und (7), und zwar durch Kondensation mit m-Phenylendiamin [bei (5)], α-Naphthylamin [bei (6), siehe S. 417] und Benzyl-α-Naphthylamin [bei (7)].

2. Ein Oxazinfarbstoff, entstanden aus einem anormalen o-Oxyindophenol, ist das Muskarin (1), ein Analogon des Meldolablaus. Es wird erhalten aus den beiden Komponenten Nitrosodimethylanilin und 2, 7-Dioxynaphthalin.

(1)



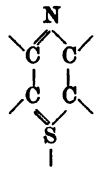
k) Thiazinfarbstoffe.

In sehr nahen Beziehungen zu den Oxazinen stehen die Thiazinfarbstoffe, die sich von ersteren ableiten durch den Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel, der, ebenso wie der Sauerstoff in den Oxazinen, in den Thiazinfarbstoffen auch als vierwertiges und nicht nur, wie man früher annahm, zweiwertiges Element auftritt. Betrachten wir als Typus eines Thiazinfarbstoffes das technisch wichtige Methylenblau (2), so können

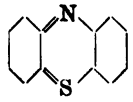
(2)

wir an ihm unterscheiden: den sog. Thiazinring (3) als chromophore Gruppe, das Diphenothiazin (4) als Chromogen und die beiden Dimethylaminogruppen als Auxochrome. Außer dem Diphenothiazin unterscheidet man als Chromogen noch die Phenotoluthiazine, Ditoluthiazine, Phenonaphthothiazine usw.

(3)



(4)



Der neueren Auffassung, daß der vierwertige Schwefel und nicht eines der beiden Stickstoffatome der auxochromen Gruppen das Halogen des Farbstoffes bindet, trägt man Rechnung bei der Nomenklatur der Thiazinfarbstoffe, indem man z. B. das Methylenblau als ein Tetramethyldiaminodiphenazthioniumchlorid bezeichnet.

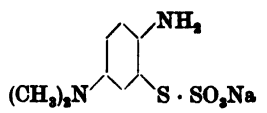
Die Synthesen zur Darstellung der Thiazinfarbstoffe weisen insofern eine weitgehende Analogie mit denjenigen der Oxazinfarbstoffe auf, als es bei ersteren darauf ankommt, ein Atom Schwefel in die o-Stellung zum mittleren Stickstoff zu bringen. Während aber, wie wir auf S. 416 sahen, der Sauerstoff des Oxazinringes, und zwar in Form einer Hydroxylgruppe, bereits in den aromatischen Farbstoffkomponenten enthalten sein muß, welche zur Darstellung der indamin- usw. artigen Zwischenprodukte dienen sollen, gestaltet sich die Thiazinsynthese erheblich mannigfaltiger dadurch, daß die Einführung des Schwefels in die o-Stellung zum mittleren Stickstoff auch noch nachträglich, d. h. nach vollendeter Indamin- usw. Bildung, erfolgen kann. Und zwar ist diese Möglichkeit zu verdanken der Fähigkeit der Indamine usw., geeignete schwefelhaltige Verbindungen anzulagern, wodurch geschwefelte Indamine usw. entstehen.

Als wichtigstes Mittel zur Einführung des Schwefels hat sich, nachdem in früheren Zeiten der Schwefelwasserstoff Verwendung gefunden hatte, das Natriumthiosulfat, $NaS \cdot SO_2Na$, erwiesen, welches in hohem Maße die Fähigkeit besitzt, sich an Verbindungen von chinoidem Typus anzulagern; aber nicht allein an die komplizierter gebauten Indamine usw., sondern auch an einfacher gebaute Verbindungen von chinoidem Typus, wie z. B. die einfachen Chinondiimine. Dieser Umstand gibt nun aber die Möglichkeit, den Schwefel auch schon vorher in die zum Aufbau der Indamine usw. erforderlichen Komponenten einzuführen, so daß, wie man sieht, die Einführung des sog. Thiazinschwefels in verschiedenen Phasen der Farbstoffsynthese erfolgen kann. Man kann danach die Thiazinfarbstoffsynthesen in zwei Gruppen einteilen:

1. Synthesen, bei denen eine schwefelhaltige aromatische Komponente verwendet wird und

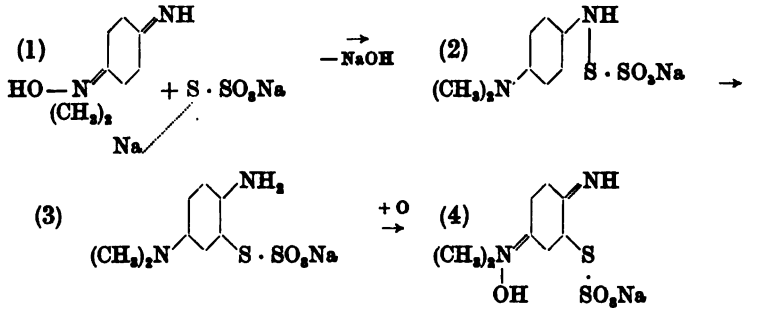
2. Synthesen, bei denen der Schwefel erst nachträglich, d. h. in einer späteren Phase der Synthese, eingeführt wird.

Zu 1. Wenn man von der erst später zu behandelnden besonderen Klasse der Schwefelfarbstoffe absieht, so sind von größerer technischer Bedeutung diejenigen Synthesen, bei welchen von Anbeginn schwefelhaltige Komponenten zum Aufbau verwendet werden. Wie bereits

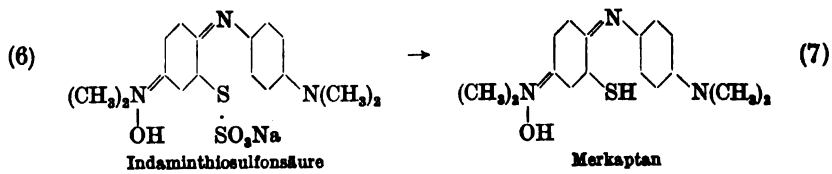
(1) 

aus den obigen Darlegungen hervorgeht, verwendet man als schwefelhaltige Komponenten in der Regel solche, welche durch die Einwirkung von Thiosulfaten auf Chinonimine entstehen. Man darf annehmen, daß z. B. bei der Darstellung der p-Aminodimethylanilinthiosulfonsäure (1) der Prozeß sich in der Weise vollzieht (siehe unten), daß zunächst eine Anlagerung der Elemente des Thiosulfats an das aus dem p-Aminodimethyl-

anilin durch Oxydation entstehende Chinondiimin (1) stattfindet. Das primäre Additionsprodukt (2) erfährt alsdann eine sofortige Umlagerung in die Thiosulfonsäure (3), indem der Thiosulfonsäurerest vom Stickstoff in den Kern wandert, und zwar in o-Stellung zu eben diesem Stickstoffatom, mit dem er infolge Anlagerung verkettet war. Die so entstehende p-Aminodimethylanilinthiosulfonsäure (3) reagiert Oxydationsmitteln gegenüber wie ein normales p-Diamin, geht also über in das entsprechende Diimin (4) und ist befähigt, aromatische Amine mit unbesetzter p-Stellung, bei gleichzeitigem Übergang in ein Leukoindamin (5), anzulagern. Dieses Leukoindamin (5) ist ausgezeichnet durch eine zum mittleren Stickstoff o-ständige Thiosulfonsäuregruppe und läßt sich durch Oxydation leicht überführen in die entsprechende Indaminthiosulfonsäure (6). Diese geht durch Hydrolyse, und zwar durch Abspaltung von Schwefelsäure bzw. Bisulfat, leicht über in eine Verbindung von merkaptanartigem Typus (7), deren Isomeres als o-Thiochinonmonoimin-Abkömmling (8) aufgefaßt werden kann. Aus der Leukoindaminthiosulfonsäure (5) kann durch Abspaltung der Elemente des $NaHSO_3$ anscheinend auch



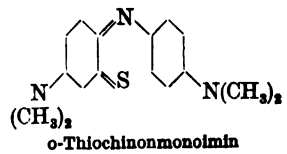
Leukoindaminthiosulfonsäure



Indaminthiosulfonsäure

Merkaptan

oder



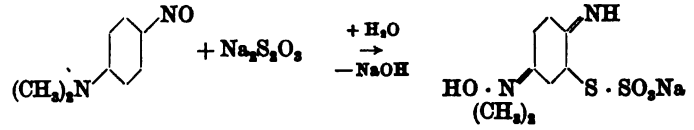
o-Thiochinonmonoimin

unmittelbar das o-Thiochinonmonoimin (8) entstehen. Der hypothetische Zwischenkörper (8) auf S. 426 ist, entsprechend der allgemeinen Eigenschaft der Chinonabkömmlinge, zu Anlagerungsreaktionen befähigt, und zwar ist diese Anlagerung, ebenso wie bei der Azin- und Oxazinringbildung, als intramolekulare Anlagerung aufzufassen, welche im vorliegenden Fall zu einem Thiazinring führt. Die durch Ringschluß entstehende Verbindung ist als Leukothiazin zu bezeichnen und geht, ähnlich wie die Leukoazin- und Leukooxazinfarbstoffe, außerordentlich leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, in den Thiazinfarbstoff über.

Variationen der eben beschriebenen Methylenblausynthese sind dadurch möglich, daß man, an Stelle des p-Aminodimethylanilins, p-Amino-Phenole oder -Naphthole und, an Stelle des Dimethylanilins, Phenole, Dioxybenzole und ihre Derivate verwendet.

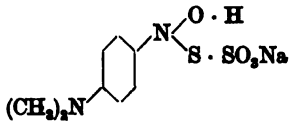
Statt der Thiosulfonsäuren, $R \cdot S \cdot SO_3Na$, lassen sich auch die ihnen entsprechenden Merkaptane, $R \cdot S \cdot H$, und Disulfide, $R \cdot S \cdot S \cdot R$, verwenden. Ferner lassen sich, wenn auch weniger glatt, die p-Chinondiiminthiosulfonsäuren, statt durch Oxydation der p-Diamine in Gegenwart von Thiosulfat, auch durch direkte Einwirkung von p-Nitrosoverbindungen auf Thiosulfate ohne Anwendung eines weiteren Kondensationsmittels erzeugen (1). Auch in diesem Falle dürfte es

(1)



sich zunächst um eine Addition an die chinoid konstituierte Nitrosoverbindung handeln, wobei als Zwischenprodukt die hypothetische N-Thiosulfonsäure (2) entsteht.

(2)

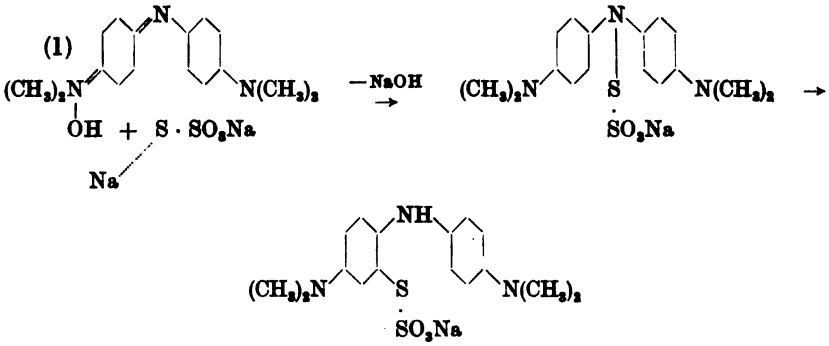


Zu 2. Technisch von geringerer Bedeutung sind diejenigen Synthesen, bei welchen die Schwefelung erst nach der Indaminbildung vollzogen wird.

Man kann dies in der Weise bewirken, daß man die zur Indaminbildung erforderliche Mischung aus Diamin und Monoamin in Gegenwart von Thiosulfat der Oxydation unterwirft. Alsdann wird die Reaktion nach zwei Richtungen verlaufen, von denen je nach den Reaktionsbedingungen und je nach der Art der für die Synthese verwendeten aromatischen Komponenten die eine oder die andere überwiegen wird. Zum Teil vollzieht sich die Reaktion in der Weise, daß das aus dem p-Diamin durch Oxydation entstehende p-Diimin zunächst mit dem Monoamin zum Leukoindamin und weiterhin Indamin zusammentritt,

worauf unter der Einwirkung des Thiosulfats die Schwefelung erfolgt (1). Zum anderen Teil wird sich die Reaktion aber in der Richtung bewegen, daß das p-Diimin, statt das aromatische Monoamin anzulagern, zunächst die Elemente des Thiosulfats addiert und durch Umlagerung in die p-Diaminthiosulfonsäure übergeht (siehe oben), welch letztere sich unter der Einwirkung des Oxydationsmittels, wie oben geschildert, zunächst in die entsprechende Diiminthiosulfonsäure, dann, nach Anlagerung des Monoamins, in die Leukoindaminthiosulfonsäure und schließlich durch weitere Oxydation in die Indaminthiosulfonsäure umwandelt.

(1)

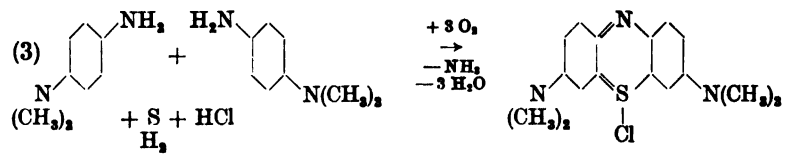


Bei weitem der wichtigste unter den Thiazinfarbstoffen ist das Methylenblau, welches von Caro entdeckt wurde, nachdem das einfachste Diaminodiphenazthioniumchlorid, das sog. Lauthsche Violett (2), schon vorher aufgefunden war, ohne aber je technische Anwendung zu finden. Die zuerst für die Darstellung des Methylenblaus angewendete Methode wich erheblich von den vorhin geschilderten Synthesen

(2)

ab und beruhte auf der Oxydation des p-Aminodimethylanilins mittels Eisenchlorid in stark saurer Lösung in Gegenwart von Schwefelwasserstoff. Hierbei treten 2 Mol. des p-Diamins unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak und gleichzeitiger Aufnahme von 1 Atom Schwefel, in o-Stellung zum mittleren Stickstoff zusammen, (3). Wie die Reaktion im

(3)

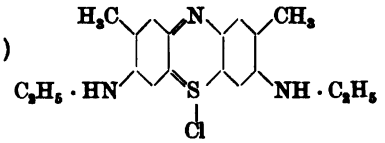


einzelnen verläuft, ist bisher nicht genauer untersucht worden. Dieses ursprüngliche Verfahren wurde später durch ein wesentlich besseres ersetzt, welches von Ulrich aufgefunden wurde und welches darin bestand, daß man als Schwefelungsmittel das Thiosulfat benutzte und die Oxydation des Dimethyl-p-Phenylendiamins, mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Thiosulfats gegen Mineralsäuren, in Gegenwart gewisser Metallsalze bewirkte, welche, wie Aluminiumazetat, Aluminiumsulfat, Chlorzink u. dgl., mehr oder minder saure Reaktion besitzen und das bei der Synthese teilweise überflüssig werdende Alkali des Thiosulfats (siehe oben) zu binden vermögen. Eine genauere Aufklärung des Reaktionsverlaufs bei dem Ulrichschen Verfahren durch Bernthsen führte dazu, das Methylenblau nicht mehr aus 2 Mol. p-Aminodimethylanilin, sondern aus 1 Mol. des p-Diamins und aus 1 Mol. des billigeren Dimethylanilins aufzubauen in der Weise, wie es oben ausführlich geschildert wurde, wobei gleichfalls gewisse Metallsalze, vor allem das Chlorzink, eine wichtige Rolle im obigen Sinne spielen.

Das Methylenblau ist das Salz einer ziemlich starken Base, welches infolgedessen durch Alkalien, im Gegensatz zu den Farbstoffen der Triphenylmethanreihe, nur unvollkommen zerlegt wird. In reiner Form läßt sich die Base gewinnen durch Behandlung des Salzes mit Silberoxyd. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

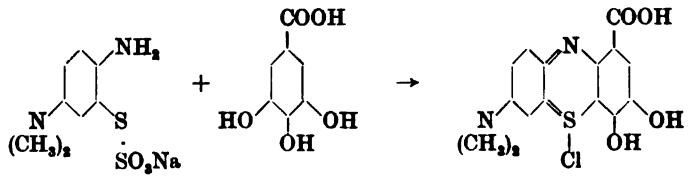
Neben dem Methylblauen hat noch ein anderer basischer Farbstoff, das Neumethylenblau N, eine gewisse technische Bedeutung erlangt. Es wird in analoger Weise wie Methylenblau dargestellt, jedoch verwendet man statt des p-Nitroso- bzw. p-Aminodimethylanilins das p-Nitroso- bzw. p-Aminomonoäthyl-o-Toluidin als Ausgangsmaterial und erhält demgemäß ein Diäthyldiaminoditolazthioniumchlorid (1).

(1)

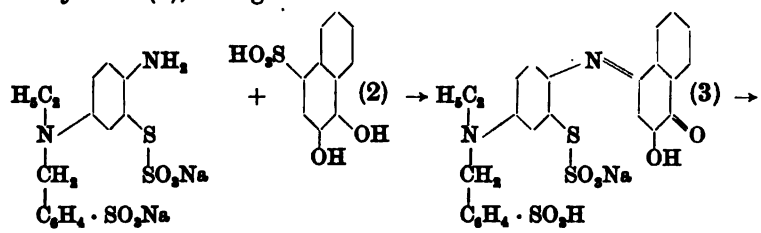


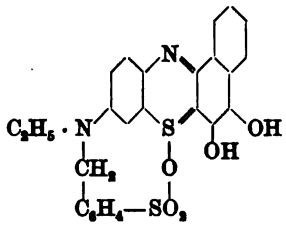
Benutzt man an Stelle des Dimethylanilins als zweite Komponente Gallussäure, so entsteht das Gallothionin (2), ein Thiazinfarbstoff, der als die Karbonsäure des Dimethylaminodioxydiphenazthioniumchlorids anzusehen ist, und der wegen der o-ständigen Hydroxylgruppen in ähnlicher Weise wie das Gallozyanin als Beizenfarbstoff, wenn auch von geringerer Wichtigkeit, Anwendung finden

(2)



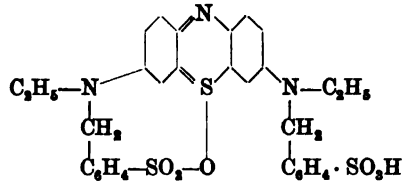
kann. Ein anderer Beizenfarbstoff ist das **Brillantalizarinblau** (4). Es wird erhalten durch Kondensation der p-Aminoäthylsulfobenzylanilinthiosulfonsäure (1) mit der β-Naphthohydrochinonsulfonsäure (2). Es entsteht zunächst als Zwischenphase hierbei die sog. Oxynaphthindophenolthiosulfonsäure (3), welche leicht in den Farbstoff, das innere Anhydrid der Sulfonsäure des Äthylbenzylaminophenodioxynaphthazthioniumhydrats (?), übergeführt werden kann.

(1) 

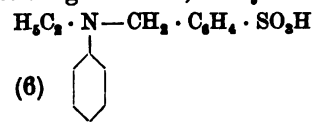
(4) 

Die Farbstoffbildung erfolgt so leicht, daß sie nach Bedarf auch auf der Faser vorgenommen werden kann. Infolge der beiden o-ständigen Hydroxylgruppen ist auch dieser Farbstoff als **Beizenfarbstoff** (für Wolle) verwendbar.

Von sulfonierten Thiazinfarbstoffen, welche zum Färben der Wolle dienen, sei noch erwähnt das **Thiokarmin**, das Anhydrid der Disulfonsäure des Diäthyldibenzyldiaminodiphenazthioniumhydrats (5),

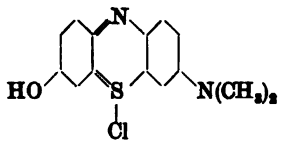
(5) 

welches erhalten wird, indem man statt des Nitrosodimethylanilins die p-Nitrosoäthylbenzylanilinsulfonsäure bzw. das entsprechende p-Aminoderivat und statt des Dimethylanilins die Monoäthylbenzylanilinsulfonsäure (6) als zweite Komponente verwendet. Der Farbstoff ist durch sein Egalisierungsvermögen ausgezeichnet, ist jedoch nur wenig lichtecht.

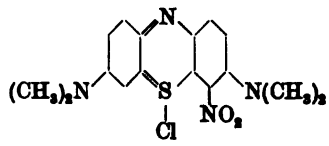
(6) 

Von wesentlich geringerer Bedeutung als die eben genannten Farbstoffe sind einzelne Abkömmlinge des Methylenblaus, wie Methylenviolett, Methylengrün, Methylenrot. Das Methylenviolett entsteht aus dem Methylenblau unter der Einwirkung von Alkali infolge der Abspaltung von Dimethylamin und ist somit als Dimethylaminooxydiphenazthioniumchlorid (1) zu bezeichnen. Bei der Einwirkung von Salpetriger Säure oder von Salpeterschwefelsäure auf Methylenblau entsteht das Methylengrün, wahrscheinlich ein Nitroderivat des Methylenblaus von der Konstitution (2) (nach Gnehm und Walder). Das Methylenrot besitzt keinen eigentlichen

(1)

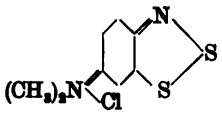


(2)

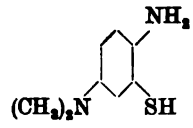


Farbstoffcharakter. Es entsteht neben Methylenblau bei der Oxydation des p-Aminodimethylanilins in saurer Lösung bei starkem Überschuß von Schwefelwasserstoff. Seine Konstitution entspricht wahrscheinlich der Formel (3). Durch Reduktionsmittel geht es in das Merkaptan des p-Aminodimethylanilins (4) über, wobei also

(3)



(4)



eine SH-Gruppe in o-Stellung zur NH_2-Gruppe entsteht. Derartige Merkaptane oder Thiophenole lassen sich auch leicht aus den entsprechenden Thiosulfonsäuren darstellen, und zwar entweder durch Reduktion:

$$R \cdot S \cdot SO_2H + H_2 \rightarrow R \cdot S \cdot H + H_2O + SO_2$$

oder, weniger glatt, durch Behandlung der Thiosulfonsäuren mit Säuren und Alkalien:

$$R \cdot S \cdot SO_2H + H_2O \rightarrow R \cdot S \cdot H + H_2SO_4 .$$

Diese Merkaptane sind außerordentlich leicht oxydabel und gehen schon durch den Sauerstoff der Luft in die entsprechenden Disulfide über:

$$2\,R \cdot S \cdot H + O \rightarrow R \cdot S \cdot S \cdot R + H_2O ,$$

aus denen umgekehrt durch Reduktion wieder die Merkaptane regeneriert werden können:

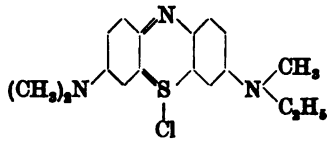
$$R \cdot S \cdot S \cdot R + H_2 \rightarrow 2\,R \cdot S \cdot H ;$$

also:

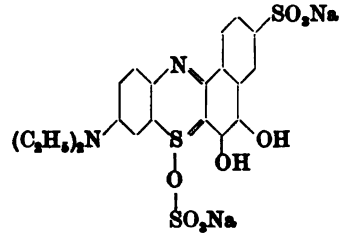
$$\begin{matrix} R \cdot S & +H_2 \\ | & \rightleftarrows \\ R \cdot S & +O \end{matrix} \quad 2R \cdot SH .$$

Außer den oben bereits angeführten Thiazinfarbstoffen seien hier zum Schluß noch die folgenden angeführt: Das Thioninblau (1), das Analogon des Methylenblaus, das als zweite Komponente statt des Dimethyl- das Methyläthyl-Anilin enthält und demgemäß als Trimethyläthyldiphenazthioniumchlorid zu bezeichnen ist, und das Indochromogen S (2), welches als Beizenfarbstoff dem Brillant-

(1)

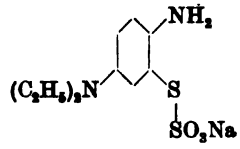


(2)

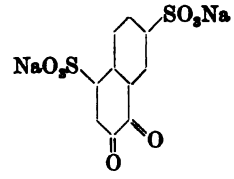


alizarinblau (siehe oben) nahesteht und ähnlich wie dieses erhalten wird durch Kondensation der 1, 2-Naphthochinon-4, 6-disulfonsäure (4) mit der p-Amino-Diäthylanilinthiosulfonsäure (3), bzw. der

(3)



(4)



entsprechenden Natriumsalze, in sodaalkalischer Lösung und weitere Oxydation der Leukoverbindung.

I) Die Schwefelfarbstoffe.

Den Thiazinen stehen nahe die sog. Schwefelfarbstoffe, eine große Klasse von außerordentlich wichtigen Farbstoffen, die in der Hauptsache erst während der letzten beiden Jahrzehnte aufgefunden worden sind. Ihre färberische Bedeutung liegt einerseits in ihrer Affinität zur Pflanzenfaser, andererseits in ihren Echtheitseigenschaften, insbesondere in ihrer Wasch- und Lichtechtheit, während die Chlorechtheit vielfach zu wünschen übrigläßt. Wir haben bereits in den Thiazinen Farbstoffe kennen gelernt, in denen das Schwefelatom des Thiazinringes eine wichtige Rolle spielt, aber nur insofern, als der ringförmig gebundene Schwefel den Thiazinfarbstoffen, im Gegensatz zu den Indaminen und Indophenolen, eine große Beständigkeit verleiht, ohne aber den Farbstoffen eine für direkte Färbungen ausreichende Affinität zur Pflanzenfaser zu erteilen.

Obwohl die Konstitution der Schwefelfarbstoffe nur in wenigen Fällen genau bekannt ist und die theoretische Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen Konstitution, Farbe und Färbeeigenschaften noch manche Lücke aufweist, so weiß man doch, daß der Schwefel in

den sog. Schwefelfarbstoffen eine außerordentlich wichtige Rolle spielt, und zwar ist er in diesen Farbstoffen enthalten sowohl ringförmig gebunden als auch in Form des Merkaptan- bzw. Disulfidschwefels (siehe oben). Diese Tatsache erklärt auch das eigenartige Verhalten der Farbstoffe beim Färben und zum Teil auch ihre Echtheitseigenschaften, insbesondere ihre Wasch- und Seifenechtheit.

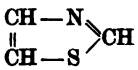
Was das färberische Verhalten der Schwefelfarbstoffe anlangt, so gleicht dasselbe in weitgehendem Maße dem der Küpenfarbstoffe (siehe S. 444), so daß die Grenze zwischen Küpen- und Schwefelfarbstoff oftmals schwer zu ziehen ist. Die Schwefelfarbstoffe sind ebenso wie die Küpenfarbstoffe in der Regel in Wasser unlöslich, lassen sich aber wie diese unter geeigneten Reaktionsbedingungen, nämlich durch einen Reduktionsprozeß in alkalischer Lösung, überführen in wasserlösliche Derivate, welche — und das ist der wesentlichste Punkt, auf den es ankommt — eine mehr oder minder große Affinität zur pflanzlichen, eventuell auch zur tierischen Faser besitzen, derart, daß sie, wenn auch nicht vollkommen, so doch in reichlichem Maße aus der Lösung von der Faser aufgenommen werden. Ein zweiter sehr wichtiger Umstand ist nun aber der, daß die von der Faser aufgenommenen Farbstoffe außerordentlich leicht, in der Regel schon durch den Sauerstoff der Luft, sich wieder oxydieren zu den in Wasser unlöslichen Farbstoffen, die nun, auf Grund dieser Unlöslichkeit, durch Wasser und in der Regel auch durch Seife nicht wieder von der Faser abgelöst werden können, es sei denn, daß man sie von neuem durch Reduktion in die wasserlösliche Form überführt. Hierauf beruht, wie schon oben angedeutet, ihre Waschechtheit. Man nimmt wohl mit Recht an, daß der Reduktionsprozeß darin besteht, daß der Farbstoff aus der unlöslichen Disulfidform in die lösliche Merkaptanform übergeht und daß umgekehrt durch Oxydation wieder die unlösliche Disulfidform regeneriert wird.

Die ersten sogenannten Schwefelfarbstoffe wurden erhalten im Jahre 1873 von Croissant und Bretonnière durch Einwirkung von schmelzendem Schwefelalkali und Schwefel auf die verschiedensten organischen Substanzen. Das so erhaltene Farbstoffgemisch, das sog. Cachou de Laval, färbte ungebeizte Baumwolle in bräunlichen bis schwarzbraunen Tönen, ohne daß man dieser auffallenden Erscheinung damals schon weitere Beachtung schenkte. Ein neuer Anstoß wurde erst im Jahre 1893 gegeben durch die Beobachtung von Vidal, daß verschiedene p-Derivate der Benzolreihe, wie p-Aminophenol, Hydrochinon und p-Phenylendiamin, sich durch Behandeln mit Schwefel und Schwefelalkali in mehr oder minder echte Schwefelfarbstoffe, das sog. Vidalschwarz, überführen ließen, und daß aus den Azetyl-p-Diaminen, z. B. Azetyl-p-Phenylendiamin, bräunliche Farbstoffe, die sog. Thiokatechine, entstehen.

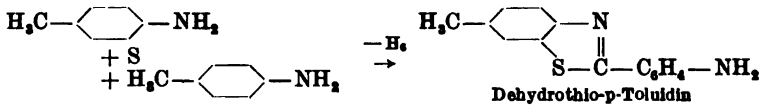
Inzwischen waren auch durch die Einwirkung von Schwefelalkali auf Dinitronaphthalin (Mischung von 1,5 und 1,8), später auch aus Dinitroanthrachinon, schwarze Schwefelfarbstoffe, das Echtschwarz B

und das Anthrachinonschwarz, erhalten worden, die ein gewisses technisches Interesse beanspruchten. Aber erst gegen Ende der 90er Jahre, insbesondere seit der Auffindung des Immedialschwarz im Jahre 1897, entwickelte sich auf dem Gebiete der Schwefelfarbstoffe eine rege und fruchtbare Tätigkeit, die zur Auffindung einer großen Reihe von wertvollen Farbstoffen geführt hat. Auch heute kann diese Entwicklung noch nicht als abgeschlossen angesehen werden, insbesondere soweit es sich z. B. um die Herstellung schöner und echter roter Schwefelfarbstoffe handelt, für die allerdings ein Ersatz auf einem anderen verwandten Gebiet, nämlich dem der Thioindigofarbstoffe, gefunden worden ist.

Von Interesse ist ferner der Umstand, daß bereits Ende der 80er Jahre durch die Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin bei höheren Temperaturen Produkte hergestellt wurden, die eine unverkennbare Affinität zur Pflanzenfaser erkennen ließen, wenn ihre Echtheit auch nicht derjenigen der eigentlichen Schwefelfarbstoffe in vollem Maße entspricht. Von den auf dem eben angedeuteten Wege erhaltenen Farbstoffen ist das sog. Primulin der bei weitem wichtigste. Man bezeichnet das Primulin als Thiazolfarbstoff, entsprechend dem Umstand, daß Farbe und färberische Eigenschaften vor allem wohl dem Vorhandensein eines Thiazolringes (1) zu verdanken

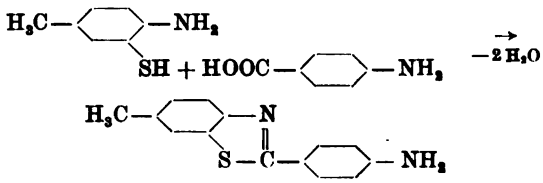
(1) 

sind. Die Einwirkung des Schwefels auf das p-Toluidin verläuft, falls man bei mäßig hohen Temperaturen arbeitet, zunächst in der Weise, daß aus 2 Mol. p-Toluidin und 1 Atom Schwefel das sogenannte Dehydrothio-p-Toluidin entsteht (2) (der Wasserstoff entweicht

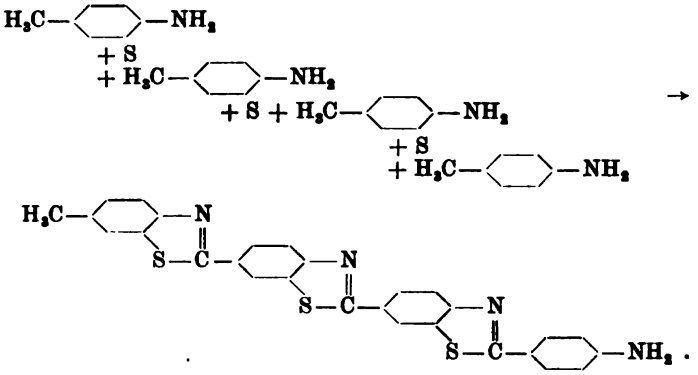
(2) 

Dehydrothio-p-Toluidin

unter der Einwirkung des überschüssigen Schwefels in Form von H_2S), ein Thiazolderivat, das als Methyl-p-Aminophenylbenzthiazol zu bezeichnen wäre, und das auch aufgefaßt werden kann als das Kondensationsprodukt aus p-Aminobenzoesäure und p-Amino-m-Thiokresol (3). Das Dehydrothio-p-Toluidin als solches ist zwar gefärbt, aber kein Farbstoff, sondern es ist nur eine Zwischenstufe auf dem Wege zur sog. Primulinbase, welche dann entsteht, wenn

(3) 

man die Einwirkung des Schwefels auf das p-Toluidin bei höheren Temperaturen vor sich gehen läßt. Alsdann treten nicht nur zwei, sondern drei, vier und mehr Moleküle p-Toluidin zu einem größeren Komplex zusammen, aber in ganz analoger Weise, wie dies bei der Entstehung des Dehydrothio-p-Toluidins selbst der Fall ist:

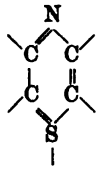


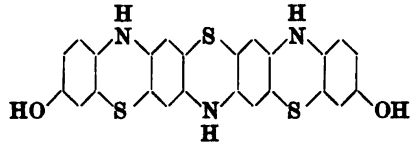
Primulinbase aus 4 Mol. p-Toluidin

Die Primulinbase ist gelb gefärbt, aber wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser nicht ohne weiteres als Farbstoff verwendbar. Auch besitzt sie nicht die den gewöhnlichen Schwefelfarbstoffen (siehe oben) zukommende Disulfidform, die durch Reduktion in die Merkaptanform überführbar wäre. Der gegebene Weg, um die Base wasserlöslich zu machen, ist daher, wie in so vielen anderen Fällen, die Sulfonierung, und das technische Primulin ist daher die Sulfonsäure der Primulinbase. Diese Sulfonsäure besitzt ausgeprägte Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser und färbt dieselbe in einem schönen, klaren Gelb, das allerdings wenig lichtecht ist, das aber, wenigstens eine Zeitlang, eine gewisse färberische Bedeutung dadurch erlangt hat, daß der Farbstoff auf der Faser diazotierbar und durch Kupplung seiner Diazoverbindung mit geeigneten Azokomponenten in Azofarbstoffe von beliebigen anderen Tönen überführbar ist. Man hat von dieser Möglichkeit früher in ausgiebigster Weise Gebrauch gemacht, insbesondere behufs Erzeugung eines schönen, aber leider wenig lichtechten Rots mittels β-Naphthols. Dieses Verfahren hat später ausgedehnte Anwendung auf andere Azofarbstoffkomponenten gefunden, behufs Entwicklung von mehr oder minder echten Farbstoffen auf der Faser (siehe Näheres auf S. 381 unter Azofarbstoffe).

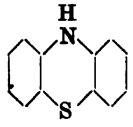
Was nun die eigentlichen Schwefelfarbstoffe anlangt, so erhält man je nach den Ausgangsmaterialien und je nach der Art der Schwefelung die verschiedenartigsten Farbstoffe in bezug auf Ton und Echtheit. Obwohl, wie erwähnt, die Konstitution dieser Schwefelfarbstoffe nur in den seltensten Fällen bekannt ist, so haben sich doch gewisse Gesetzmäßigkeiten zu erkennen gegeben, die voraussehen lassen, welchen

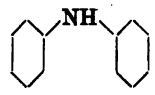
Farbenton man im einzelnen Falle zu erwarten hat. Schwarze und blaue Farbstoffe werden in der Regel erhalten aus p-Derivaten, d. h. aus p-Diaminen und p-Aminophenolen und ihren Derivaten, wie dies schon Vidal gezeigt hat. Man kann annehmen, daß den Vidalschen Farbstoffen der Thiazinring (1) eigentümlich ist, sei es, daß er ein oder, wie Vidal annimmt, mehrere Male im Farbstoffmolekül enthalten ist, entsprechend etwa der Formel (2) für den Leukofarbstoff. Daneben

(1) 

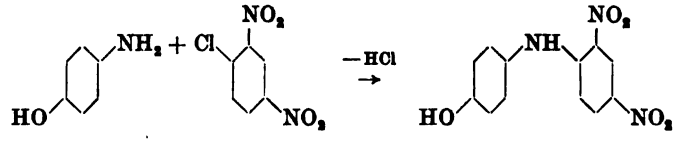
(2) 

ist der weiter vorhandene Schwefel in der Form des Merkaptan- oder Disulfid-Schwefels, R·SH oder R·S·S·R, gebunden. Da nun die Thiazine (3) als Derivate des Diphenylamins (4) aufzufassen und, wie aus dem Abschnitt über die Thiazinfarbstoffe hervorgeht, leicht aus substituierten Diphenylaminen erhältlich sind, so lag es nahe, an Stelle der einfachen p-Derivate auch Abkömmlinge des Diphenylamins für die Erzeugung von Schwefelfarbstoffen heranzuziehen. Aus diesem Gedanken ist das Immedialschwarz (und Immedialreinblau, siehe unten) von Cassella hervorgegangen, welches entsteht aus der Verschmelzung des o, p-Dinitro-p′-oxydiphenylamins mit Schwefel

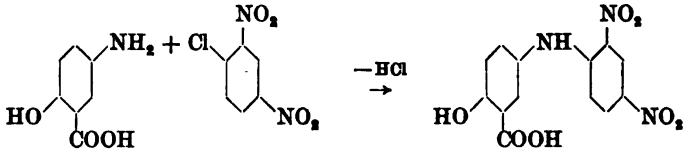
(3) 

(4) 

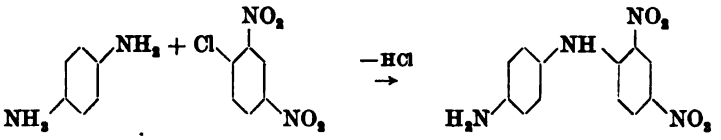
und Schwefelnatrium unter geeigneten Bedingungen. Das Dinitro-p-oxydiphenylamin läßt sich leicht erhalten durch Kondensation des p-Aminophenols mit Dinitrochlorbenzol (5). Man hat dann weiterhin an Stelle

(5) 

des Dinitro-p-oxydiphenylamins die entsprechende Karbonsäure (aus Dinitrochlorbenzol und p-Aminosalizylsäure) (6), sowie das Dinitro-p-Aminodiphenylamin (erhalten aus Dinitrochlorbenzol und p-Phenylen-

(6) 

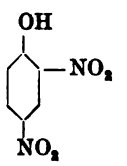
diamin) (1) und dessen Sulfonsäure oder Analoge des 2, 4-Dinitro-p-oxydiphenylamins mit ähnlichem Erfolg verwendet. Farbstoffe dieser Art sind die Marken Auronalschwarz, Sulfanilinschwarz, Katigenschwarz usw.

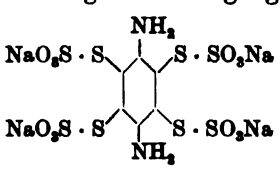
(1) 

Bemerkenswert ist von den einfacheren Benzolderivaten auch das 2, 4-Dinitrophenol (2) (aus Dinitrochlorbenzol unter der Einwirkung alkalischer Mittel), als ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darstellung eines wichtigen schwarzen Schwefelfarbstoffes, der unter verschiedenen Handelsmarken, wie Schwefelschwarz T extra, Immedialschwarz N, Thionschwarz usw., in großem Maßstabe Anwendung findet.

Wenn es sich um die Darstellung bräunlicher oder gelbbräunlicher Schwefelfarbstoffe handelt, so benutzt man als Ausgangsmaterialien nicht p-, sondern m-Verbindungen oder im Kern methylierte Derivate, welche, wie es scheint, ähnlich wie das die Methylgruppe enthaltende p-Toluidin die Entstehung von Thiazolabkömmlingen ermöglichen. Rote Schwefelfarbstoffe, allerdings bisher von ziemlich trübem Ton, hat man erhalten durch die Schwefelung der an sich schon roten Azinfarbstoffe. Meistens wendet man hierzu weniger die Amino- als vielmehr die entsprechenden Oxyazinfarbstoffe an, da die Hydroxylgruppen der Schwefelung anscheinend weniger Widerstand entgegensetzen. Auf die angegebene Weise wurden erhalten aus Aminooxy-Phenazinen u. a. das Immedialbordeaux und das Immedialmarron.

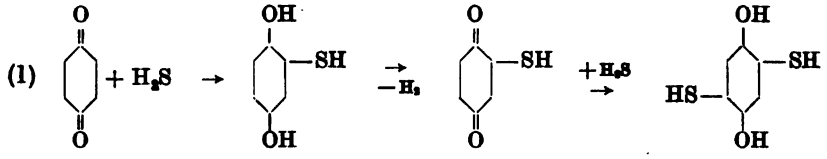
In neuerer Zeit hat man versucht, die nach unseren heutigen Begriffen mehr rohen und empirischen Methoden der Schwefelung durch synthetische Methoden von der Art der Thiazinsynthesen zu ersetzen. Während man sich jedoch bei den Synthesen der eigentlichen Thiazinfarbstoffe darauf beschränkt, 1 Atom Schwefel dem aromatischen Rest einzuverleiben (s. S. 425), hat man durch Wiederholung der Schwefelung es bis zu 2-, 3- und 4-fach geschwefelten aromatischen Verbindungen, z. B. einer p-Phenylendiamintetrathiosulfonsäure (3), gebracht, deren Entstehung so zu erklären ist, daß nach jeder Anlagerung der S-haltigen Komponenten an den chinoiden Körper eine Oxydation eintritt, die den benzoiden Zwischenkörper wieder in den reaktionsfähigen chinoiden umwandelt, analog den folgenden Vorgängen bei der

(2) 

(3) 

Schwefelung mit H_2S (1). Doch spielen diese Synthesen, z. B. des Clayton-Schwarz, so interessant sie sind, gegenüber den älteren, mehr empirischen Methoden bisher nur eine untergeordnete Rolle.

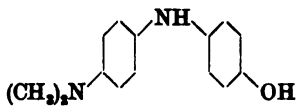
Im übrigen haben auch die älteren Methoden gewisse Wandlungen erfahren. Das ältere Verfahren der Schwefelung bestand darin, daß man die zu schwefelnden Substanzen bei verhältnismäßig sehr hohen Temperaturen entweder mit Schwefel allein oder mit Schwefel und Schwefelalkali in Gegenwart von Wasser verschmolz und das Wasser darauf durch eine Art Backprozeß entfernte, falls es nicht, während der Schmelze selbst, bereits zum größten Teil verdampft war. Man brachte die rohen

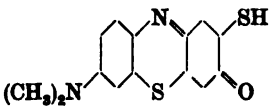
(1) 

Produkte, die noch den ganzen Betrag an aufgewendetem Schwefel und Schwefelalkali enthielten, in den Handel, wobei das überschüssige Schwefelalkali dazu diente, etwa in der unlöslichen Disulfidform vorhandenen Farbstoff vor dem Färben in die lösliche Merkaptanform überzuführen (siehe oben). Infolge dieses Umstandes waren die zunächst im Handel erscheinenden Schwefelfarbstoffe verhältnismäßig farbschwach und unrein, außerdem machten sich das überschüssige Schwefelalkali und seine Oxydationsprodukte in den Abwässern sehr lästig bemerkbar. Man ist deshalb in neuerer Zeit dazu übergegangen, nicht die rohen Schmelzprodukte, sondern die abgeschiedenen Farbstoffe in reiner Form — bemerkenswert ist die wohl zuerst von Vidal vorgeschlagene Reinigung mittels Sulfit — in den Handel zu bringen und überläßt es dem Färber, die zum Färben erforderlichen Zusätze selbst zu geben.

Aber vor allem hat auch das Verfahren der Schwefelung mehrfache Variationen erlitten. Zunächst was das Verhältnis von Schwefel zu Schwefelnatrium anlangt, weiterhin aber auch insofern, als man den Verlauf der Reaktion durch gewisse Zusätze indifferenter Natur oder auch solche sehr wirksamer Art beeinflußte. Als Zusätze sehr wirksamer Art haben sich gewisse Metallsalze, z. B. die Salze des Kupfers, Zinks und Eisens erwiesen. Aber auch gewisse organische Substanzen, wie z. B. Benzidin oder Naphthylamin, scheinen in vielen Fällen das Ergebnis erheblich zu beeinflussen. Als Schwefelungsmittel werden nicht nur Schwefel und Schwefelalkalien, sondern auch Thiosulfat, Schwefelwasserstoff und Chlorschwefel angewendet. Insbesondere aber hat man erkannt, welche große Bedeutung der Temperatur zukommt. Man hat die früher üblichen hohen Temperaturen (über 200°) ganz wesentlich herabgesetzt, läßt dafür aber die Einwirkung des Schwefelungsmittels viel längere Zeit andauern. Demgemäß arbeitet man in wässeriger oder sogar in alkoholischer

Lösung am Rückflußkühler, also unter Konstanthaltung des Volumens und der Temperatur, und hat damit in einzelnen Fällen überraschende Erfolge erzielt. In diesem Zusammenhange haben auch die Indophenole (und Indamine), als solche und in Form ihrer geschwefelten Derivate, als Zwischenprodukte für die Schwefelfarbstoffsynthese große Bedeutung erlangt. Dies gilt insbesondere seit der Auffindung des Immedialreinblaus im Jahre 1900, das aus dem Indophenol bzw. dessen Leukoverbindung (1) mittels Na_2S + Schwefel erhalten wurde. Die Konstitution des Immedialreinblaus wird entsprechend der Formel (2) angenommen, ist aber noch nicht mit aller Sicherheit festgestellt. Ein offenbar ähnlich konstituierter Farbstoff wird erhalten, wenn man das Methylenviolett (siehe S. 431) mit Schwefel und Schwefelalkali verschmilzt.

(1) 

(2) 

Es mögen die vorstehenden Andeutungen genügen, um erkennen zu lassen, wie mannigfaltig sich die empirischen Methoden der Schwefelung gestalten können, und es sei nur noch kurz erinnert, welche anderen Mittel zur Verfügung stehen, um Schwefel in ein aromatisches Radikal einzuführen.

Als erstes Mittel bietet sich dar ein Ersatz von Halogen durch die Mercaptangruppe, entsprechend der Gleichung:

$$R \cdot Cl + Na_2S \rightarrow R \cdot S \cdot Na + NaCl\,.$$

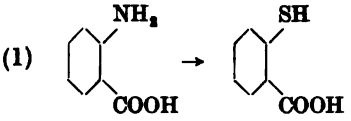
Diese Reaktion verläuft aber nur unter gewissen Voraussetzungen, wenn nämlich das Chloratom mehr oder minder leicht beweglich ist, glatt. Etwas leichter vollzieht sich der Ersatz von Halogenen durch Rhodan (siehe S. 89), entsprechend der Gleichung:

$$R \cdot Cl \xrightarrow[-KCl]{+K \cdot SCN} R \cdot S \cdot CN \text{ und } RSCN \xrightarrow[-HCN]{+H_2} R \cdot S \cdot H\,.$$

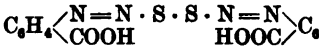
Die Rhodanverbindungen lassen sich durch Reduktion leicht in die entsprechenden Merkaptane überführen.

Eine dritte Möglichkeit zur Herstellung von Merkaptanen ist gegeben durch die Reaktion zwischen Diazoverbindungen und Schwefelalkali. Sie ist aber technisch nur in einzelnen Fällen anwendbar, weil als Zwischenprodukte außerordentlich explosible, stickstoffhaltige Verbindungen entstehen, deren betriebsmäßige Darstellung als vollkommen ausgeschlossen gelten muß. Ein Beispiel für die gefahrlose und daher auch im großen ausführbare Herstellung eines Merkaptans aus dem entsprechenden Amin ist die Darstellung der Thiosalizyl-

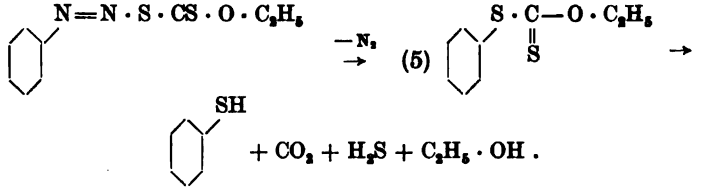
säure aus Anthranilsäure (1). Durch die Gegenwart der o-ständigen Karboxylgruppe ist offenbar die Gefährlichkeit des Zwischenproduktes so weit herabgemindert, daß die technische Darstellung nicht den mindesten Bedenken unterliegt. Dem aus diazotierter Anthranilsäure

(1) 

und Na_2S_2 entstehenden Zwischenprodukt kommt wahrscheinlich die Formel (2) zu; es geht schon bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Stickstoff in die sog. Bisthiosalizylsäure (3) über, die durch Reduktion leicht in Thiosalizylsäure selbst überführbar ist.

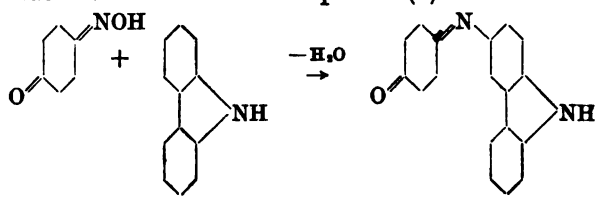
(2)  (3)

Ein anderes, weniger gefährliches, aber auch mit Vorsicht anzuwendendes Verfahren ist die Darstellung der Merkaptane über die Xanthogenate (siehe S. 142). Auch hier entstehen als Zwischenprodukte stickstoffhaltige labile Verbindungen (4), die schon bei niederen Temperaturen ihren Stickstoff abgeben und in die entsprechenden aromatischen Xanthogenate (5) übergehen. Diese werden durch Verseifung leicht in die entsprechenden Merkaptane umgewandelt:

(4) 

$+ CO_2 + H_2S + C_2H_5 \cdot OH$.

Eine außerordentlich wichtige Gruppe von grünblauen bis violetten Schwefelfarbstoffen, die in ihrem färberischen Verhalten den Küpenfarbstoffen sehr nahe stehen und sich nach den für diese Farbstoffklasse üblichen Methoden auf die vegetabilische Faser färben lassen, sind die Hydronfarbstoffe, welche unter Verwendung des früher unverwertbaren Karbazols hergestellt werden und als ein sehr wertvoller Ersatz des Indigos auf Baumwolle gelten können in Fällen, wo es auf besondere Echtheit, insbesondere Chlorechtheit, ankommt. Ihre Konstitution ist aber zurzeit noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt. Das Hydronblau wird erhalten durch Schwefelung des Kondensationsproduktes aus Karbazol und Nitrosophenol (6).

(6) 

Zum Schluß sei noch auf eine bemerkenswerte Eigenschaft der reduzierten Schwefelfarbstoffe hingewiesen (die man als Leukofarbstoffe bezeichnen kann, obwohl sie, wie die Leukoverbindungen vieler Küpenfarbstoffe, fast durchgehends gefärbt sind), wodurch sich die Schwefelfarbstoffe nicht unerheblich vom Indigo und vielen seiner Derivate unterscheiden. Es ist das die beträchtliche Affinität dieser Leukoverbindungen zur Pflanzenfaser, auch bei höheren Temperaturen, während die Affinität der Indigoleukofarbstoffe bei höheren Temperaturen sehr erheblich abnimmt. Dieser Umstand hat eine sehr große Bedeutung für das Verhalten der Schwefelfarbstoffe einerseits und der Indigofarbstoffe andererseits bei Reduktionsätzen, welche heutzutage fast ausschließlich mit den Hydrosulfitpräparaten ausgeführt werden. Während die Indigofarbstoffe, wenn sie auf der Faser reduziert worden sind, durch heißes Wasser oder Seife leicht abgezogen werden können, so daß die geätzten Stellen nachher weiß erscheinen, besitzen die Leukoverbindungen der Schwefelfarbstoffe eine solche Affinität, daß auch nach dem Ätzen, selbst bei höheren Temperaturen, die Entfernung der reduzierten Farbstoffe nur unvollkommen erfolgt, so daß zu besonderen Methoden Zuflucht genommen werden muß, um eine wirksame Reduktionsätze auf Schwefelfarbstoffen vorzunehmen.

Einen kurzen Überblick über einige weitere Schwefelfarbstoffe, die nach den oben erörterten Methoden erhältlich sind, soll die nachfolgende Zusammenstellung gewähren:

Farbstoffe nach Art des Cachou de Laval sind das Sulfinbraun, aus ungesättigten Fettsäuren (Ölsäure, Rizinusölsäure, Leinölsäure) in der Schwefelschmelze erhältlich, und das Sulfanilinbraun, das auf gleichem Wege eine nützliche Verwendung der Sulfitzelluloseablaugen bezweckt.

Der wichtige Einfluß von Azylresten, insbesondere der Fettreihe, erhellt aus dem abweichenden Reaktionsverlauf, den die Schwefelschmelze bei p-Phenylendiamin nimmt, falls ein Teil des Diamins zum Azet-p-Phenylendiamin azyliert ist. Während p-Phenylendiamin selbst, nach Vidal, ein Schwarz liefert, erhält man in Gegenwart der Azetylverbindung (siehe oben Thiokatechine) einen Farbstoff, Thiophorbronze, der Baumwolle in den Tönen der Bronze färbt. Setzt man dem Reaktionsgemisch vor der Schmelze Benzidin zu, so wird der Ton des Farbstoffs, Thiophorgelbbronze, zunächst etwas nach Gelb verschoben; an der Luft geht die Färbung, offenbar infolge einer Oxydation, allmählich in ein gelbliches Grün über.

Ein Farbstoff, der wegen seiner Säureunechtheit technisch ohne Bedeutung geblieben ist, aber geschichtlich ein gewisses Interesse bietet, ist das Italienischgrün, das aus p-Nitrophenol oder p-Aminophenol (Pyrogengrün) durch Verschmelzen mit Schwefelalkali und Schwefel in Gegenwart von Kupfersalzen dargestellt wurde. Man erhielt dabei, statt des nach Vidal zu erwartenden Schwarz, ein

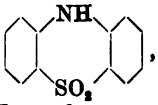
etwas stumpfes Grün und lernte hierdurch den weitgehenden Einfluß metallischer Zusätze kennen, von dem später in vielen anderen Fällen mit Vorteil Gebrauch gemacht wurde.

Farbstoffe aus m-Diaminen und ihren Derivaten sind das Immedialgelb (aus m-Toluylendiamin mit Schwefel bei höheren Temperaturen, bis gegen 200°), das Immedialorange (aus denselben Ausgangsmaterialien bei Temperaturen bis gegen 250°), das Kryogengelb R (aus dem sog. m-Toluylendithioharnstoff, $H_2C \cdot C_6H_3(NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$, mit Schwefel und nachträglich Schwefelalkali). Vollzieht sich die Einwirkung des Schwefels in Gegenwart von Benzidin, so findet auch hier eine kleine Verschiebung des Tones statt; der erhaltene Farbstoff ist das Kryogengelb G.

Auf einer analogen Thiazolbildung wie beim Primulin beruht wohl auch die Entstehung der als Pyrogengelb und Pyrogenolive bezeichneten Farbstoffe, die aus verschiedenen Derivaten des Benzylanilins und Benzylidenanilins, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot N = CH \cdot C_6H_5$, erhalten werden.

Farbstoffe vom wichtigen Typus des Immedialschwarz sind, außer den schon oben (siehe S. 436f) genannten, noch das Baumwollschwarz aus der 2, 4-Dinitrodiphenylamin-3′ (oder 4′)-Sulfonsäure, das, im Gegensatz zum Immedialschwarz, seinen Ton unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln (H_2O_2) auf der Faser nicht nach Blau verschiebt, und das Thionblau R, das in der Schwefelalkali-Schwefelschmelze aus dem Kondensationsprodukt des p-Nitro-o-Amino-p′-Oxydiphenylamins mit Schwefelkohlenstoff entsteht. Die Färbungen des Thionblaus sind ursprünglich ein ziemlich wertloses Blaugrün; durch Nachbehandlung mit den üblichen Oxydationsmitteln erhält man ein wertvolles, sehr reines Blau.

Läßt man auf das Ausgangsmaterial für Immedialschwarz, das o, p-Dinitro-p′-Oxydiphenylamin, zunächst wässeriges Alkali einwirken, so findet eine tiefgreifende Veränderung des Moleküls statt, indem sich unter gleichzeitiger Ammoniakentwicklung eine braune Lösung bildet. Das entstandene Reaktionsprodukt liefert, mit Schwefelalkali und Schwefel verschmolzen, braune Schwefelfarbstoffe: das Immedialbraun, das Immedialdunkelbraun und die Immedialbronze.

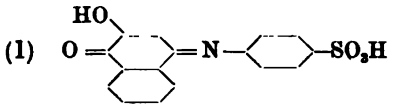
Ähnlich dem o, p-Dinitro-p′-Oxydiphenylamin verhält sich ein Polynitrodiphenylaminderivat unbekannter Konstitution, vielleicht ein nitriertes Diphenylaminsulfon, 

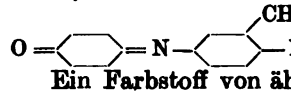
, dem der Schwefelfarbstoff Baumwollbraun seine Entstehung verdankt.

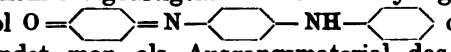
Ein weiteres Beispiel für die Entstehung von braunen Farbstoffen aus Diarylaminabkömmlingen ist das Thionalbraun (bzw. Thionaldunkelbraun und Thionalbronze) aus dem Konden-

sationsprodukt der 1,2-Naphthochinon-4-Sulfonsäure mit Sulfanilsäure, der sog. β-Oxynaphthochinonanil-p-Sulfonsäure (1).

Nach dem Vorbild des Immedialreinblaus sind eine große Zahl von Schwefelfarbstoffen aus Indophenolen und deren Leukover-

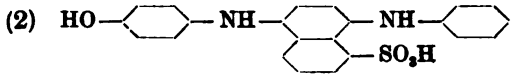
(1) 

bindungen, den entsprechenden Diphenylaminderivaten, dargestellt worden. Blaue Farbstoffe dieser Art sind die Immedialindonfarbstoffe, die aus den einfachsten Indophenolen, vor allem z. B. aus  , erhältlich sind.

Ein Farbstoff von ähnlichem indigoartigem Ton ist der Pyrogenindigo aus dem Indophenol  oder seinen Homologen. Verwendet man als Ausgangsmaterial das als Selbstfarbstoff wenig brauchbare α-Naphtholblau (siehe S. 396), so erhält man nach der Schwefelung mit Natriumpolysulfid den wasch- und lichtechten Thiophorindigo.

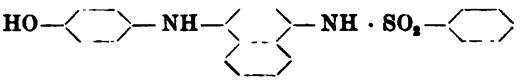
Eine Neuerung von großer Tragweite beruhte bekanntlich auf der Erkenntnis, daß man durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur in vielen Fällen zu erheblich reineren und wertvolleren Farbstoffen gelangt. So erhielt man aus dem o, p-Dinitro- bzw. Aminonitro-p'-Oxydiphenylamin ein wesentlich anderes Reaktionsprodukt, als man die Schwefelung in alkoholischer Lösung unter Druck ausführte. Es ergab sich statt eines Schwarz unmittelbar ein Blau, das Pyrogenblau bzw. Pyrogendirektblau, das infolge seiner größeren Reinheit in kräftigen und klaren Tönen färbt.

Grüne Farbstoffe, Thionalgrün und Thionalbrillantgrün, erhält man aus einfachen Indophenolen der Naphthalinreihe, die sich von arylierten α-Naphthylaminen und deren Sulfonsäuren (2), sowie

(2) 

von den α-Naphthylarylsulfamiden (3) ableiten, falls man die Schmelze in Gegenwart von Kupfersalzen ausführt.

Schwarze, aber gleichfalls durch Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln den Ton nach Blau verschiebende Farbstoffe, die aus Oxyaminodiphenylaminen oder den zugehörigen Indophenolen gewonnen werden, sind die Pyrogenschwarz-Marken, die wohl dem Immedialschwarz näher stehen als dem Immedialreinblau.

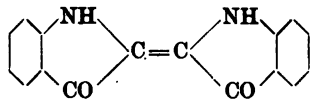
(3) 

Schließlich sei noch erwähnt das Melanogenblau D, das aus dem stickstoffhaltigen Naphthazarinzwischenprodukt erhalten wurde (siehe S. 332), und beim Behandeln der Färbungen mit $CuSO_4$ ein kräftiges Schwarz liefert.

m) Die Küpenfarbstoffe.

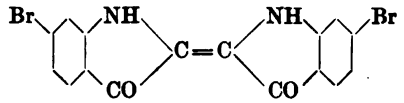
Unter Küpenfarbstoffen sind bestimmte Gruppen von Farbstoffen zu verstehen, welche nach einem besonderen Färbeverfahren gefärbt werden. Es ist also für sie in erster Linie nicht die chemische Konstitution, sondern das Färbeverfahren maßgebend. In der Regel sind die Küpenfarbstoffe in Wasser, Alkalien und Säuren unlösliche Verbindungen, welche als solche, mangels jeder ausgesprochenen Affinität zur Faser, sich nicht unmittelbar zum Färben eignen. Sie müssen durch einen Reduktionsprozeß in die ihnen entsprechenden Reduktionsprodukte, die Leukofarbstoffe, übergeführt werden, welche sowohl ausreichende Löslichkeit in Wasser, als auch Affinität zur Textilfaser besitzen. Da dieser Reduktionsprozeß in der sog. Küpe (Kufe) vorgenommen wird, so hat man diesen Farbstoffen den Namen Küpenfarbstoffe beigelegt. Einer der ältesten Küpenfarbstoffe ist der Indigo (1), den man wegen seiner hervorragenden Wichtigkeit wohl

(1)



auch den „König der Farbstoffe" genannt hat. Von Interesse ist die neuerdings von Friedländer festgestellte Tatsache, daß auch der echte antike oder tyrische Purpur, welcher aus der Purpurschnecke gewonnen wird, ein dem Indigo sehr nahestehender Farbstoff ist, indem er das Dibromderivat des Indigos selbst darstellt (2). Färbungen mittels

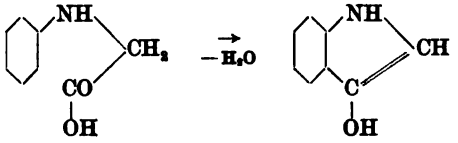
(2)



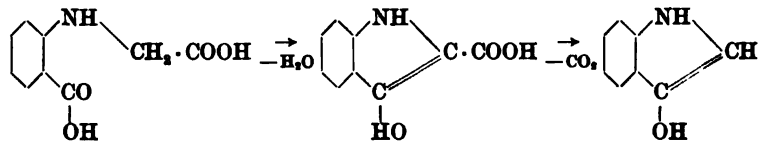
des Saftes der Drüsen von Purpurschnecken sind übrigens nicht nur in der Alten Welt vor Jahrtausenden hergestellt worden, sondern, wie neuere Forschungen ergeben haben, wußten auch die Indianer von Amerika sich des Saftes gewisser Schneckenarten zum Färben ihrer Kleider usw. zu bedienen.

Der Indigo, welcher ursprünglich ein pflanzliches Produkt ist, aus Isatis tinctoria (Waid) und Indigoferaarten, hat sich bis auf den heutigen Tag seine volle Bedeutung bewahrt; jedoch haben sich die Methoden zu seiner Gewinnung infolge der Auffindung synthetischer Verfahren wesentlich geändert, und während bis in die 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts der natürliche Indigo, vor allem aus Indien und Java, den

Weltmarkt beherrschte, ist der Pflanzenindigo heute gegenüber dem synthetischen Produkt vollständig in den Hintergrund getreten; gleichzeitig aber hat sich der Jahresverbrauch infolge der Verbilligung noch ganz erheblich vermehrt. Das ursprüngliche Vorurteil, das man dem synthetischen Indigo als „Kunstprodukt" entgegenbrachte, ist verhältnismäßig sehr rasch der Überzeugung von seiner Überlegenheit gewichen. Anfängliche Schwierigkeiten, die sich aus der Verwendung des reineren synthetischen Farbstoffes an Stelle des mehr oder minder verunreinigten, aber leichter verküpbaren Naturproduktes ergaben, haben sich sehr bald überwinden lassen, und es unterliegt heute keinem Zweifel, daß die mittels des synthetischen Indigos erzielten Färbungen den älteren Färbungen und Drucken, welche mit Hilfe des Pflanzenfarbstoffes erzeugt wurden, mindestens ebenbürtig sind. Der Ersatz des Naturproduktes durch den synthetischen Indigo hat sich, obwohl man die Konstitution des Indigos dank der hervorragenden Arbeiten Baeyers schon seit den 70er Jahren erkannt hatte, doch bei weitem nicht so rasch vollzogen, wie die Verdrängung des natürlichen Krapps durch das synthetische Alizarin. Alle die zahlreichen Versuche, welche in den 70er und 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts auf die künstliche Darstellung des Indigos abzielten, sind gescheitert an der Schwierigkeit, ein genügend billiges Produkt zu erzeugen. Erst die Entdeckung Heumanns, daß sich das Phenylglyzin auf dem Wege der Alkalischmelze zu einem Indolderivat, dem Indoxyl, kondensieren läßt (1), eröffnete eine bestimmtere Aussicht, der Lösung des schwierigen

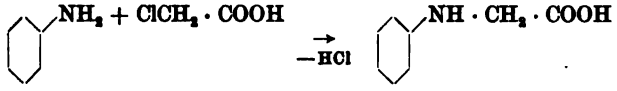
(1) 

technischen Problems näherzukommen. Zwar ist es auch auf diesem Wege zunächst nicht gelungen, synthetischen Indigo zu einem konkurrenzfähigen Preise darzustellen, weil die Ausbeuten an Indigo aus Phenylglyzin auf dem eben angedeuteten Wege nicht genügend waren. Erst die weitere Entdeckung, daß ein Derivat des Phenylglyzins, nämlich die Phenylglyzin-o-Karbonsäure, bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zum Ringschluß geneigt ist (2), hat es ermöglicht, die Ausbeuten

(2) 

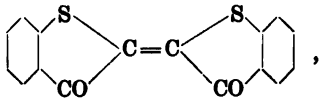
in so beträchtlichem Maße zu steigern, daß im Jahre 1897 die Badische Anilin- und Sodafabrik es wagen konnte, den Kampf mit dem Naturprodukt aufzunehmen. Einige Jahre später wurde allerdings erkannt, daß auch diese Form der Synthese noch nicht als die endgültige an-

zusehen war. Es zeigte sich, daß das von Heumann zuerst vorgeschlagene Phenylglyzin unter anderen Bedingungen, nämlich wenn man Natriumamid, $NaNH_2$, an Stelle des schmelzenden Alkalis anwendet, bei erheblich niedrigeren Temperaturen in vorzüglicher Ausbeute Indigo liefert. Da das Phenylglyzin aus den leicht zugänglichen Komponenten Anilin und Monochloressigsäure ohne Schwierigkeit in guter Ausbeute erhältlich ist (1), so war damit die Überlegenheit des Natriumamidverfahrens über das ältere Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik alsbald erwiesen.

(1) 

Etwa zu gleicher Zeit (1901) wurde von R. Bohn eine andere wichtige Entdeckung auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe gemacht. Es zeigte sich, daß das β-Aminoanthrachinon unter der Einwirkung schmelzenden Alkalis zwei wichtige Küpenfarbstoffe zu liefern vermag, einen blaufärbenden, das Indanthren, und einen gelbfärbenden, das Flavanthren (siehe Küpenfarbstoffe). Diese Entdeckung war deshalb von großer Wichtigkeit, weil sie zeigte, daß technisch brauchbare Küpenfarbstoffe nicht nur auf dem bisherigen beschränkten Gebiete des Indigos, sondern auch unter den Abkömmlingen des Anthrazens bzw. des Anthrachinons zu erhoffen waren, und weitere Versuche auf dem Gebiete des Anthrachinons haben alsbald eine große Fülle von schönen und echten Küpenfarbstoffen erstehen lassen.

Im Jahre 1905 wurde die Technik um eine weitere, außerordentlich wichtige Entdeckung bereichert, indem Friedländer zeigte, daß eine dem Indigo analog gebaute Verbindung, nämlich der Thioindigo, welcher an Stelle der beiden Aminogruppen Schwefel enthält:



in vollkommenem Maße die Eigenschaften eines Küpenfarbstoffes aufweist, und daß er die tierische und pflanzliche Faser nicht wie Indigo blau, sondern in einem schönen und echten blaustichigen Rot anzufärben vermag. Diese von Kalle & Co. weiter ausgestaltete Entdeckung hat gleichfalls den Anstoß zur Auffindung einer großen Zahl wichtiger Farbstoffe der Thioindigoreihe gegeben, und man kann erwarten, daß die weitere Entwicklung auf dem Gebiet der Küpenfarbstoffe dahin führen wird, daß man sich ihrer, wie dies schon jetzt der Fall ist, zur Erzeugung besonders echter Färbungen in hervorragendem Maße bedient. Gerade für Wollfärbungen bieten die Küpenfarbstoffe den großen, technisch nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß der ganze Färbeprozeß sich bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, zwischen 40 und 50°, abspielt, während sonst zur Erzeugung echter

Färbungen auf Wolle, z. B. vermittels der Beizenfarbstoffe oder der nachchromierbaren Azofarbstoffe, stundenlanges Kochen erforderlich ist, was nicht nur einen großen Aufwand an Heizmaterial, Arbeit usw., sondern auch eine ungünstige Beeinflussung der Wollfaser selbst mit sich bringt (siehe auch S. 383f).

Zum Schluß sei hier noch an eine kleine Gruppe von Farbstoffen erinnert (siehe S. 440), welche sozusagen den Übergang von den Schwefelfarbstoffen zu den Küpenfarbstoffen vermittelt. Es sind das die Hydronfarben, von denen, wie bereits erwähnt, die Hydronblau-Marken durch Schwefelung der Kondensationsprodukte aus Nitrosophenol und Karbazolen gewonnen werden.

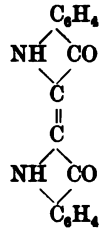
Man kann auf Grund des vorstehenden geschichtlichen Abrisses nach rein äußerlichen Merkmalen die Küpenfarbstoffe einteilen in drei Gruppen:

1. Indigoide Küpenfarbstoffe,
2. Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe und
3. sonstige Küpenfarbstoffe.

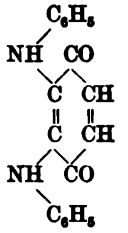
1. Indigoide Farbstoffe.

Als Typus der indigoiden Farbstoffe hat, wie schon der Name besagt, der Indigo selbst zu gelten. Es ist nicht leicht, zu ganz bestimmten Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe beim Indigo zu gelangen. Man kann den Indigo, der, wie man sieht, 2 Indolkerne enthält, auffassen als ein eigenartiges Derivat des Benzochinons, in welchem 2 o-ständige Kohlenstoffatome fehlen, während die beiden Wasserstoffatome der zwischen den Karbonylen liegenden anderen Methingruppen durch 2 Anilidogruppen ersetzt sind. Damit steht der Indigo (1) dem o-Dianilidobenzochinon (2) sehr nahe, und demnach wäre die Verkettung $-CO\cdot\overset{|}{C}=\overset{|}{C}\cdot CO-$ als Chromogen, und die beiden Imino- bzw. Anilidogruppen als auxochrome Gruppen anzusehen.

(1)

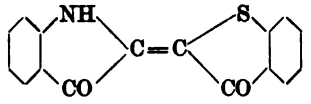


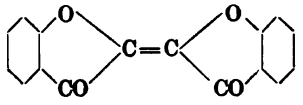
(2)



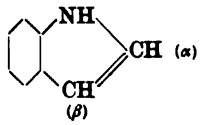
Es herrscht nun, nach den neueren Entdeckungen des letzten Jahrzehnts, auf dem Gebiete der indigoiden Farbstoffe eine ebenso große Mannigfaltigkeit, wie wir sie in anderen Farbstoffklassen bereits kennen gelernt haben. Nicht nur, daß der Indigo selbst durch Substitution der Wasserstoffatome der beiden Benzolkerne in mannigfache Derivate übergeführt werden kann, sondern es läßt sich, wie Friedländer gezeigt hat (siehe oben), die NH-Gruppe durch Schwefel

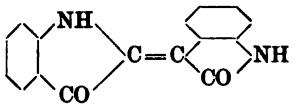
ersetzen, und zwar kann dieser Ersatz sowohl zweimal als auch nur einmal erfolgen, so daß man statt eines vollkommen symmetrisch gebauten Thioindigofarbstoffes einen nur unvollkommen symmetrisch gebauten gemischten Thioindigofarbstoff erhält, dessen eine Hälfte dem Indigo analog gebaut ist, während die andere dem Thioindigo entspricht (1). Auffallenderweise hat sich gezeigt, daß der Ersatz der Iminogruppe durch Sauerstoff zu Produkten führt, z. B. (2), die als solche nach den bisherigen Erfahrungen infolge ihrer auffallenden Unbeständigkeit färberisch wertlos sind.

(1) 

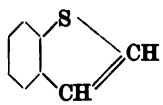
(2) 

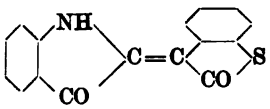
Eine weitere Variation ergibt sich daraus, daß zwei Indolkerne (3) nicht nur, wie im Indigo, mittels des α-Kohlenstoffatoms sich verketten lassen, sondern daß auch eine Verkettung zwischen dem α-Kohlenstoff des einen Kerns und dem β-Kohlenstoff des anderen Kerns möglich ist. Man gelangt auf diese Weise zu unsymmetrisch gebauten indigoiden Farbstoffen, von denen ein Vertreter im sog. Indigorot (4)

(3) 

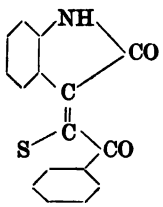
(4) 

schon lange bekannt ist, da er als Begleiter des natürlichen Indigofarbstoffes auftritt. Derartige unsymmetrisch gebaute, durch die Verkettung α—β erhältliche Farbstoffe lassen sich auch dann erzielen, wenn man einen indigoiden Farbstoff aus einem Indolring und einem Thionaphthenring (5) aufbaut, und hier sind wiederum zwei Fälle möglich: das α-Kohlenstoffatom gehört dem Indolring, das β-Kohlenstoffatom dem Thionaphthenring an (6) oder umgekehrt, das β-Kohlen-

(5) 

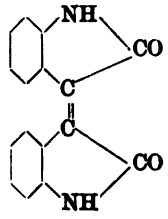
(6) 

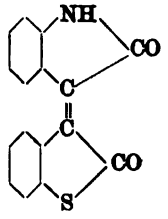
stoffatom gehört dem Indol-, das α-Kohlenstoffatom dem Thionaphthenring an (7). Die so erhaltenen unsymmetrisch (α, β) gebauten Küpenfarbstoffe sind aber vielfach den symmetrisch gebauten α, α-

(7) 

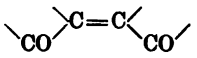
Isomeren nicht ebenbürtig. Dies gilt schon für das obenerwähnte Indigorot, das als solches wegen seiner mangelnden Echtheit an Bedeutung dem Indigoblau bei weitem nachsteht und das nur in seinen Derivaten technische Anwendung findet.

Eine weitere Variationsmöglichkeit besteht darin, daß beide zum Aufbau des indigoiden Küpenfarbstoffes erforderlichen Kerne mit β-Kohlenstoffatomen in Verbindung treten. Auch hier ist wieder die Verknüpfung zweier Indolkerne (1) oder eines Indolkernes mit einem Thionaphthenkern (2) möglich, und man erhält auf diese Weise voll-

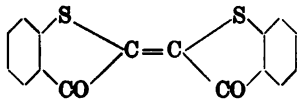
(1) 

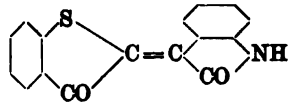
(2) 

kommen oder unvollkommen symmetrische β, β-Farbstoffe. Soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, genügen diese Farbstoffe noch weniger den üblichen Anforderungen an Echtheit wie die unsymmetrischen vom Typus des Indigorots. Allen 3 Arten von indigoiden Küpenfarbstoffen, den α, α-, den α, β- und den β, β-Formen, liegt, wie dem Indigo selbst, das Benzochinonbruchstück (3) als chromophore

(3) 

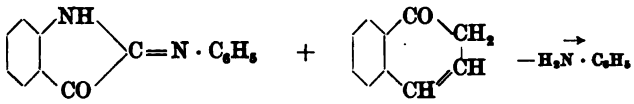
Gruppe zugrunde. Bei dem symmetrischen Thioindigorot (4) spielt die Phenylmerkaptangruppe an Stelle der Anilidogruppe die Rolle des Auxochroms. Während aber bei den symmetrisch gebauten α, α-Formen die beiden auxochromen Gruppen, wie schon eben erwähnt, die Wasserstoffe der zwischen den beiden Karbonylen gelegenen o-ständigen Methingruppen ersetzen, hängen die auxochromen Gruppen in den β, β-Formen an den Karbonylgruppen selbst (siehe oben), und in den unsymmetrischen α, β-Formen (5) befindet sich die eine

(4) 

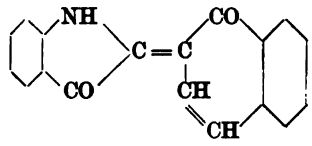
(5) 

auxochrome Gruppe in normaler Stellung an einem Kohlenstoffatom der beiden Methingruppen, während die andere auxochrome Gruppe mit dem Kohlenstoff der dazu m-ständigen Karbonylgruppe verbunden ist. Es ist leicht verständlich, daß derartige Abweichungen vom normalen Typus mit einer erheblichen Änderung nicht nur des Farbentones, sondern auch der Färbeeigenschaften Hand in Hand gehen.

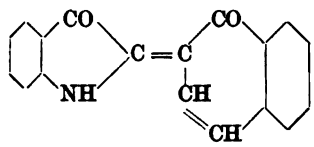
Hiermit jedoch sind die Variationsmöglichkeiten der indigoiden Farbstoffe noch keineswegs erschöpft. Es hat sich gezeigt, daß zum Aufbau indigoider Farbstoffe im weiteren Sinne nicht nur Indol- und Thionaphthenkerne brauchbar sind, sondern auch reine Kohlenstoffkerne; und zwar sind sowohl Fünfer- wie Sechserringe zu dem gleichen Zweck verwendbar. Kondensiert man z. B. einen Naphthalinkern mit einem Indolkern derart, daß in dem fertigen Farbstoff die beiden Karbonylgruppen in der normalen Verkettung $CO—\overset{|}{C}=\overset{|}{C}—CO$ erscheinen, so erhält man Küpenfarbstoffe mit nur einer auxochromen Gruppe, die bei der Verwendung geeigneter Komponenten sich in ihren Echtheitseigenschaften jedoch durchaus nicht von den gewöhnlichen Indol- und Thionaphthenabkömmlingen unterscheiden. Sie werden dargestellt, indem man an Stelle eines Indol- oder Thionaphthenabkömmlings an zweiter Stelle ein aromatisches Phenol der Benzol-, Naphthalin- oder Anthrazenreihe anwendet. Voraussetzung ist dabei, daß die Kondensation so verläuft, daß die eben erwähnte Verkettung $CO—\overset{|}{C}=\overset{|}{C}—CO$ zustande kommt. Verwendet man demgemäß als zweite Komponente α-Naphthol oder ein α-Naphtholderivat, so muß der Eingriff des Indol- oder Thionaphthenkerns in den Naphthalinkern in o-Stellung zur OH-Gruppe, also in 2-Stellung erfolgen, z. B. (1) oder (2). Das gleiche gilt



(1)

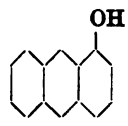


(2)

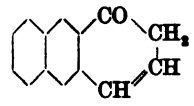


für einen Anthrazenabkömmling, z. B. das α-Anthrol (3). In vielen Fällen muß durch Substitution des aromatischen Phenols der Eingriff in die o-Stellung sozusagen erzwungen werden. Man verwendet z. B. ein α-Naphtholderivat, in dem die p-Stellung besetzt ist, wie im

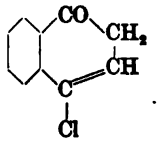
(3)



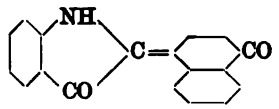
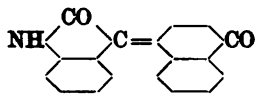
oder



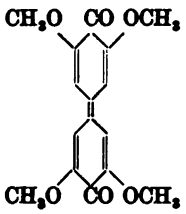
p-Chlor-α-Naphthol (1). Bei β-Naphthol und seinen Derivaten oder Analogen kommt ebenso wie bei der Azofarbstoffbildung für den Eingriff nur die o- d. h. 1-Stellung in Betracht. Aber auffallenderweise hat sich gezeigt, daß die aus derartigen β-Naphtholderivaten erhältlichen Küpenfarbstoffe den isomeren α-Naphtholabkömmlingen an Echtheit und somit auch an technischer Bedeutung erheblich nachstehen.

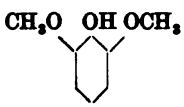
(1) 

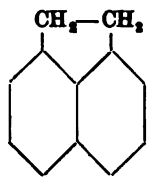
Erfolgt der Eingriff des Indol- oder Thionaphthenkerns nicht in o-, sondern in p-Stellung, so entstehen indigoide Farbstoffe von einem wesentlich abweichenden Typus, den man, im Gegensatz zu dem durch die Verkettung CO—C = C—CO gekennzeichneten o, o-, als o, p-Typus bezeichnen kann, z. B. (2). Man kann schließlich noch einen Schritt weitergehen und, indem man an Stelle der ersten Indol- oder Thionaphthenkomponente einen Benzol- oder Naphthalinkern in geeigneter Weise

(2)  oder 

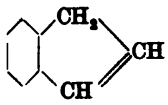
reagieren läßt, zu Farbstoffen vom Typus p, p gelangen, von denen einzelne Vertreter übrigens schon seit langer Zeit bekannt sind, wie z. B. das Cedriret oder Cörulignon (3), ein Oxydationsprodukt des Pyrogalloldimethyläthers (4). Bemerkenswert ist die Analogie zwischen diesen indigoiden Farbstoffen und den früher in dem Kapitel Chinolin-

(3) 

(4) 

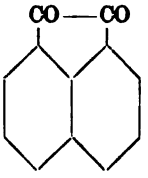
(5) 

farbstoffe erwähnten Cyaninen (siehe S. 314 ff.). Von den drei Typen o, o, o, p und p, p ist nach den bisherigen Erfahrungen nur der erstere, soweit es sich um technisch wichtige Küpenfarbstoffe handelt, in Betracht zu ziehen. Von Farbstoffkomponenten mit Fünferring seien hier das Azenaphthen (5) und das Inden (6) in Erinnerung gebracht.

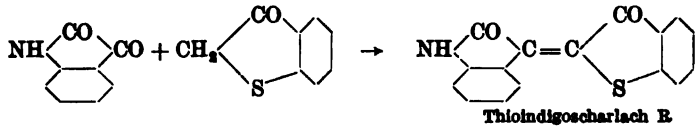
(6) 

Das Azenaphthen läßt sich durch Oxydation in das Azenaphthenchinon (1) überführen, und dieses liefert analog dem Isatin (2) bei der Kondensation mit geeigneten Indol- und Thionaphthenabkömmlingen Küpenfarbstoffe, von denen einzelne wegen ihrer Schönheit und

(1)



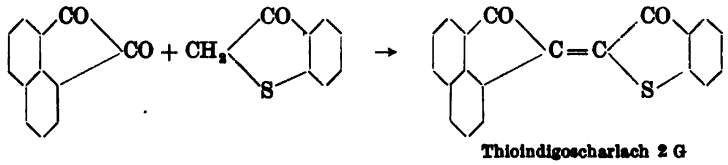
(2)



Thioindigoscharlach R

Echtheit von ganz hervorragender Bedeutung sind, z. B. (3). Analog dem Azenaphthenchinon verhält sich das kürzlich von Liebermann dargestellte Azeanthrachinon (4).

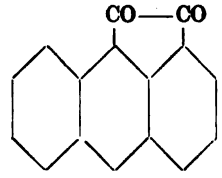
(3)



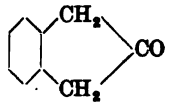
Thioindigoscharlach 2 G

Das Inden findet in Form des β-Indanons (5) zur Herstellung von Küpenfarbstoffen Anwendung. Es reagiert ähnlich wie die aromatischen Phenole und liefert, indem die eine der beiden CH_2-Gruppen mit einer

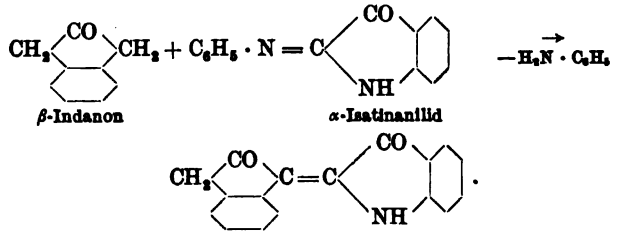
(4)



(5)



CO-Gruppe (oder einer $C = N \cdot C_6H_5$-Gruppe, z. B. des Isatinanilids) des Indol- oder Thionaphthenkerns reagiert, Farbstoffe, die die normale Verkettung $CO—\overset{|}{C} = \overset{|}{C}—CO$ aufweisen und daher brauchbare Küpenfarbstoffe darstellen:

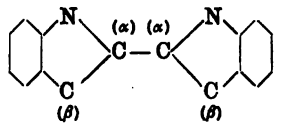


β-Indanon

α-Isatinanilid

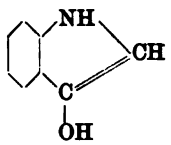
Was die Schilderung der Synthesen auf dem Gebiete der indigoiden Farbstoffe anlangt, so ist in Anbetracht der außerordentlichen Mannigfaltigkeit eine Beschränkung auf die technisch oder geschichtlich wichtigsten erforderlich. Es wurde bereits oben angedeutet, daß die Versuche der synthetischen Darstellung des Indigos sehr zahlreich gewesen sind. Betrachtet man das Skelett des Indigos (1), so erkennt man die Möglichkeit, ihn einerseits so aufzubauen, daß eine Verkettung der zu bildenden beiden Indolkerne durch die α-ständigen Kohlenstoffatome schon zu Beginn der Synthese vollzogen wird, während eine andere Möglichkeit darin besteht, zunächst die beiden Indolkerne getrennt auf-

(1)

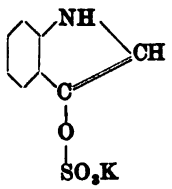


zubauen und erst zum Schluß zum Doppelmolekül zu vereinigen. Die erstere, scheinbar näher liegende Möglichkeit ist technisch nie ernstlich in Betracht gekommen, während man von der letzteren Möglichkeit nicht nur vielfach Gebrauch gemacht hat, sondern sie ist es auch gewesen, die schließlich zur Lösung des Problems geführt hat. Bei dem Indigo selbst ist die Verkettung der beiden Indolkerne dadurch außerordentlich leicht gemacht, daß die letzte Stufe vor der Vereinigung der beiden Kerne sich durch eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit auszeichnet. Diese Vorstufe ist das Indoxyl oder β-Oxyindol (2), das eine hervorragende Bedeutung deshalb besitzt, weil es auch bei der Gewinnung des Naturindigos eine wichtige Zwischenphase bedeutet. Das Indoxyl ist zwar in den Indigopflanzen (Indigofera- und Isatisarten) nicht als solches, sondern in Form eines Glukosides enthalten, das aber durch Fermente sehr leicht in Indoxyl und Glukose gespalten wird. Übrigens ist das Indoxyl in einer anderen Form, die man als Harnindikan bezeichnet — im Gegensatz zu dem obenerwähnten Glukosid, dem Pflanzenindikan — im Harn pflanzenfressender Tiere enthalten, nämlich als Kaliumsalz der Indoxylschwefelsäure (3).

(2)



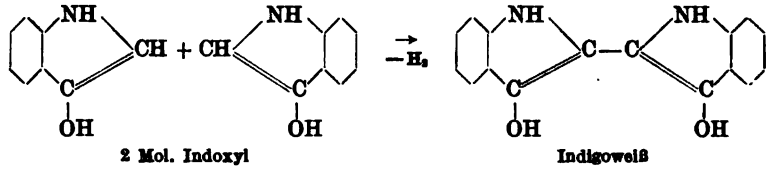
(3)



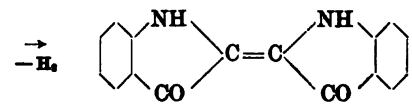
Auch aus dem Harnindikan ist das Indoxyl durch Hydrolyse unschwer zu gewinnen. Der Übergang des Indoxyls in Indigo vollzieht sich überraschend leicht, und zwar in alkalischer Lösung bereits durch den Sauerstoff der Luft. Vielleicht entsteht als Zwischen-

phase hierbei das Indigoweiß (1), das andererseits auch z. B. in Form seines Natriumsalzes durch Reduktion von Indigo leicht zu erhalten ist (2) und das die wasserlösliche Leukoform darstellt, in welcher der Indigo von der Textilfaser aufgenommen wird, um durch nachfolgende Oxydation wieder in den eigentlichen, nunmehr auf der Faser festhaftenden und in Wasser unlöslichen Farbstoff über-

(1)

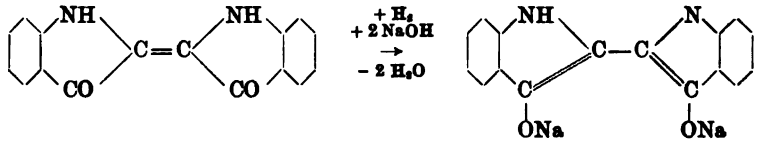


2 Mol. Indoxyl — Indigoweiß



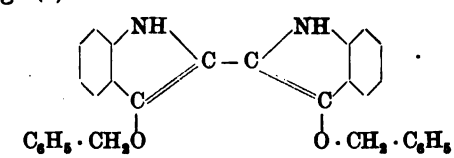
Indigo

(2)



zugehen. In gewissen Fällen kann es übrigens wünschenswert sein, eine Reoxydation des Leukokörpers zum Farbstoff hintanzuhalten. Dies trifft z. B. zu beim Ätzen von Indigofärbungen durch reduzierende Agenzien. Hierbei kommt es darauf an, die Leukoverbindung von der Faser zu entfernen, ehe sie Gelegenheit hat, sich wieder durch den Luftsauerstoff zu oxydieren. Man erreicht diesen Zweck durch die Einwirkung von Phenyl-Dimethyl-Benzylammoniumchlorid, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!> N < \!\!\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ Cl \end{matrix}$ (aus Dimethylanilin und Benzylchlorid), und seinen Derivaten, die als Leukotrope im Handel erscheinen, auf die Leukoverbindungen der indigoiden Farbstoffe, wobei angeblich die entsprechenden Benzyläther entstehen, aus Indigo also z. B. die Verbindung (3). Die leichte Überführbarkeit des Indoxyls

(3)

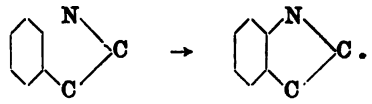


Dibenzyl-Indigweiß (?)

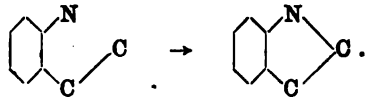
in Indigo läßt es verständlich erscheinen, weshalb eine große Anzahl von Synthesen auf die Herstellung gerade dieses Zwischenkörpers abzielen. Daß eine Verkettung zwischen zwei Indolkernen oder zwischen einem Indol- und einem Thionaphthenkern usw. auch noch auf andere

Weise leicht herbeigeführt werden kann, soll weiter unten gezeigt werden (siehe auch S. 474ff.). Wenn man, wie bereits oben geschehen, den dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoff des Indolkerns mit α und den anderen mit β bezeichnet, so kann man, nach rein äußeren Gesichtspunkten, die Synthesen zur Darstellung von Indoxyl und seinen Derivaten in folgende 5 Gruppen einteilen:

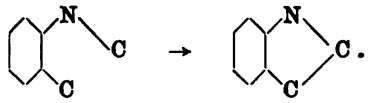
1. Synthesen, bei welchen der Indolring zustande kommt durch die Verkettung des Stickstoffs mit dem Benzolkern:



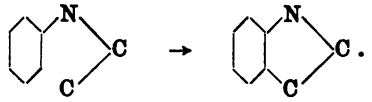
2. Synthesen, bei denen der Indolkern zustande kommt durch die Verkettung zwischen Stickstoff und α-Kohlenstoffatom:



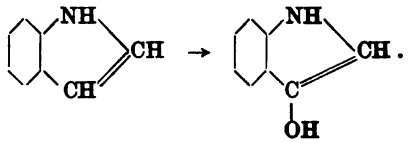
3. Synthesen, bei welchen der Indolring zustande kommt infolge einer Verkettung zwischen dem α- und dem β-Kohlenstoffatom:



4. Synthesen, beruhend auf der Verkettung zwischen dem β-Kohlenstoffatom und dem Benzolkern:



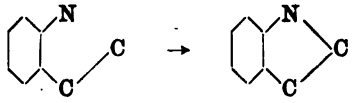
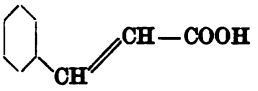
5. Synthesen, wobei man einen fertigen Indolring benutzt, der durch Oxydation in Indoxyl oder ein Derivat desselben übergeführt wird, z. B.:



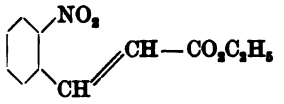
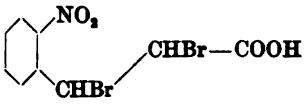
Die Synthesen der ersten Art (1) haben technisch niemals Interesse oder Bedeutung gewonnen, während die Synthesen der zweiten Art, be-

(1)

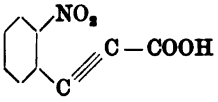
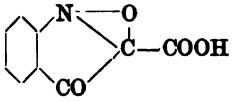
ruhend auf der Verkettung des Stickstoffs mit dem α-Kohlenstoffatom (1), gerade in der ersten Zeit nach der Feststellung der Konstitution des Indigos die Hoffnung auf Gelingen in sich trugen und noch bis in die letzten Jahre eingehende Bearbeitung fanden. In bescheidenem Umfang hat eine derartige Synthese auf dem Gebiet des Indigodrucks praktische Anwendung erlangt, wie noch später genauer dargelegt werden soll. Die ersten technisch durchgeführten Versuche zur Synthese von Indigo knüpfen an die Zimtsäure (2) an, welche durch Veresterung und Nitrierung in ein Gemisch zweier isomerer Nitrozimtsäureester übergeführt werden kann, von denen nur die o-Ver-

(1)  (2) 

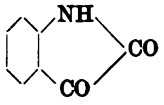
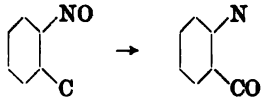
bindung (3) für die Indigosynthese in Betracht kommt, während die p-Verbindung für diesen Zweck wertlos ist und daher abgetrennt werden muß. Durch Verseifung und Anlagerung von zwei Atomen Brom erhielt man das o-Nitrozimtsäuredibromid (4), das durch Abspal-

(3)  (4) 

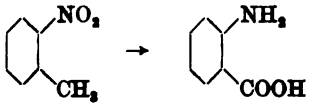
tung von 2 Mol. Bromwasserstoff in die sog. o-Nitrophenylpropiolsäure (5) übergeführt wurde. Diese interessante Verbindung geht unter der Einwirkung von Alkali in die Isatogensäure (6) über, welche

(5)  (6) 

durch Umlagerung unter Abspaltung von Kohlensäure Isatin (7) liefert, während sie durch Reduktion in Indigo überführbar ist. Die Entstehung der Isatogensäure aus der o-Nitrophenylpropiolsäure beruht auf einer Wanderung eines Atoms Sauerstoff vom Stickstoff an den o-ständigen Kohlenstoff (8), einer Wanderung, wie sie bei den

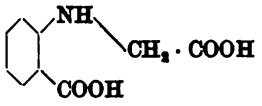
(7)  (8) 

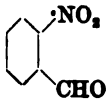
Indolabkömmlingen öfter zu beobachten ist und die ihren klarsten Ausdruck findet in dem Übergang vom o-Nitrotoluol zur Anthranilsäure (siehe S. 236) (9). Hierbei findet ein nahezu vollkommener

(9) 

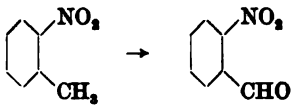
Austausch der Sauerstoff- und Wasserstoffatome zwischen o-ständiger Nitro- und Methylgruppe statt, und man erhält als Endprodukt die Anthranilsäure, die, wie wir später sehen werden, eine Zeitlang als Ausgangsmaterial für die Phenylglyzin-o-Karbonsäure (1) eine wichtige Rolle gespielt hat.

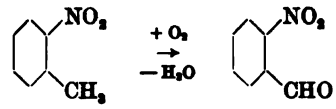
Eine zweite Synthese, an die sich lange Zeit hindurch große Hoffnungen geknüpft haben, benutzt als Ausgangsmaterial den o-Nitrobenzaldehyd (2).

(1) 

(2) 

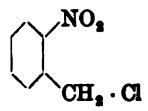
Der technischen Ausgestaltung dieses Verfahrens stellten sich die größten Hindernisse entgegen infolge der schwierigen Beschaffung dieses Aldehyds, der sich durch direkte Nitrierung von Benzaldehyd technisch nicht gewinnen läßt, da neben 80—85% der isomeren m-Verbindung nur etwa 15—20% der für die Indigosynthese allein in Betracht kommenden o-Verbindung entstehen (siehe S. 167). Man hat sich lange Zeit bemüht, vom o-Nitrotoluol ausgehend zu dem gewünschten Aldehyd zu gelangen. o-Nitrotoluol entsteht bei der Nitrierung des Toluols zu etwa 60—65% neben etwa 35% der isomeren p-Verbindung und sehr geringen Mengen von m-Nitrotoluol (siehe S. 164). Da das o-Nitrotoluol sich ohne wesentliche Schwierigkeiten von den Isomeren trennen und in reiner Form gewinnen läßt, so beginnen die Schwierigkeiten erst bei der Überführung des o-Nitrotoluols in den o-Nitrobenzaldehyd (3). Man hat versucht, vornehmlich auf zwei Wegen vom o-Nitrotoluol ausgehend zum Ziel zu gelangen, einerseits durch direkte Oxydation des o-Nitrotoluols (4), andererseits auf dem Umwege über

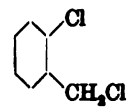
(3) 

(4) 

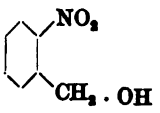
das o-Nitrobenzylchlorid (5), das aus o-Nitrotoluol durch Chlorierung erhältlich ist.

Zur unmittelbaren Oxydation des o-Nitrotoluols hat man vorgeschlagen Chromsäure, CrO_3, Braunstein, MnO_2, Nickel- und Kobaltoxyd u. dgl., und noch bis in die neueste Zeit hat dieses Problem eine eifrige Bearbeitung gefunden. Die Chlorierung des o-Nitrotoluols zum o-Nitrobenzylchlorid bietet insofern Schwierigkeiten, als sehr leicht bei zu weitgehender Einwirkung des Chlors unbrauchbare Nebenprodukte entstehen. Insbesondere bilden sich, infolge einer Verdrängung der Nitrogruppe durch Chlor, o-Chlorbenzylchlorid (6) und seine Derivate (siehe

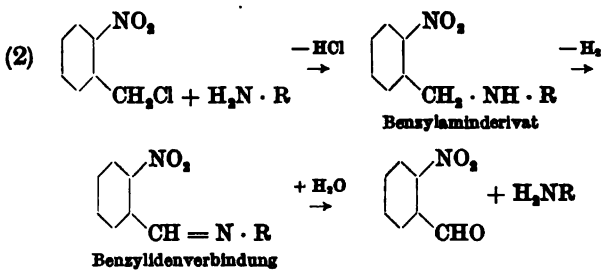
(5) 

(6) 

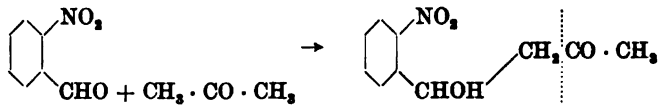
Näheres S. 80). Angeblich soll die Ausbeute an o-Nitrobenzylchlorid 50% nicht wesentlich übersteigen. Die Überführung des o-Nitrobenzylchlorids in Aldehyd kann man bewirken einerseits dadurch, daß man aus dem Chlorid das entsprechende Azetat gewinnt, dieses verseift zum o-Nitrobenzylalkohol (1) und diesen in üblicher Weise oxydiert zum

(1) 

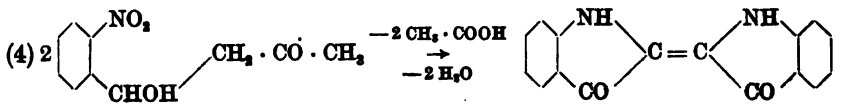
Aldehyd. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man durch Kondensation des o-Nitrobenzylchlorids mit Aminen die entsprechenden Benzylamine und durch deren Oxydation die entsprechenden Benzylidenverbindungen gewinnt, die sich durch Hydrolyse in Aldehyd und Amin spalten lassen (2). Die weiteren zum Indigo führenden Phasen bestehen

(2) 

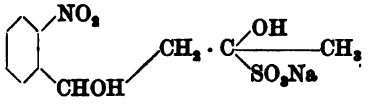
darin, daß man den o-Nitrobenzaldehyd mit Azeton zum sog. o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon kondensiert (3), das unter der Einwirkung von Alkali außerordentlich leicht und glatt unter Abspaltung eines Moleküls Essigsäure (auf 1 Mol. Aldehyd berechnet) in

(3) 

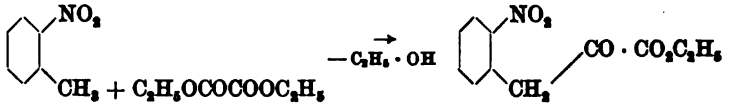
Indigo übergeht (4). Auch diese interessante Reaktion beruht, wie man sieht, auf einer Wanderung des Sauerstoffes vom Stickstoff zum Kohlenstoff und des Wasserstoffs in umgekehrter Richtung. Obwohl infolge des hohen Preises des o-Nitrobenzaldehyds diese Indigosynthese nur vorübergehend ernsthaft in Betracht gezogen wurde, hat das o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon lange Jahre hindurch wenn auch beschränkte Anwendung im Indigodruck erfahren, insbesondere in

(4) 

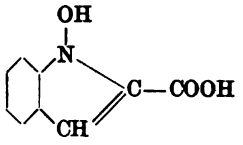
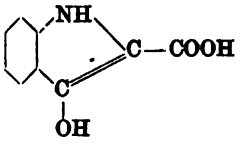
Form seiner ziemlich beständigen Bisulfitverbindung (1) als sog. Indigosalz T (Kalle & Co.). Dieses Druckverfahren beruht auf der Fähigkeit des eben genannten Indigosalzes, ebenso wie das ihm zugrunde liegende Keton selbst, unter der Einwirkung von Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur auf der Faser in Indigo überzugehen.

(1) 

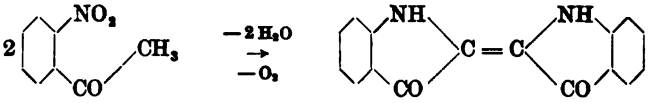
Der o-Nitrophenylpropiolsäure und dem o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon steht eine Verbindung nahe, die von Reissert aus o-Nitrotoluol und Oxalester mittels Natriumäthylat erhalten wurde, die sog. o-Nitrophenylbrenztraubensäure (2), die sich durch alkalische

(2) 

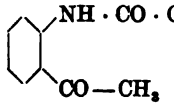
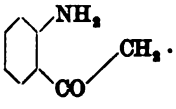
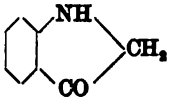
Reduktionsmittel (Natriumamalgam) in die N-Oxyindolkarbonsäure (3) überführen läßt. Diese geht leicht in Indigo über, wahrscheinlich infolge Umlagerung der N-Oxyindol- in die β-Oxyindolkarbonsäure (4), d. h. infolge Wanderung der OH-Gruppe vom Stick-

(3)  → (4) 

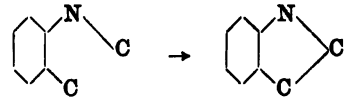
stoff zum Kohlenstoff. Historisches Interesse beansprucht die von Engler aufgefundene Synthese des Indigos aus o-Nitroazetophenon (5). Es war dies die erste Indigosynthese überhaupt, wenn auch der Farbstoff dabei nur in so geringen Mengen entsteht, daß eine technische Anwendung der Englerschen Synthese niemals

(5) 

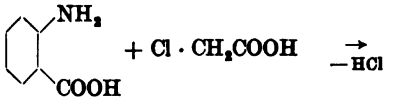
ernstlich in Betracht gezogen werden konnte. Eine Variation hat diese Englersche Synthese insofern erfahren, als man ausgehend vom Azetyl-o-Aminoazetophenon (6) durch Bromierung usw. das entsprechende Monobromazetophenon (7) herstellte, das durch Abspaltung von Bromwasserstoff in eine, offenbar dem Indoxyl nahestehende oder damit identische Verbindung übergeht:

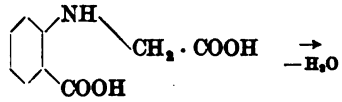
(6)  → (7)  → (8)  (?).

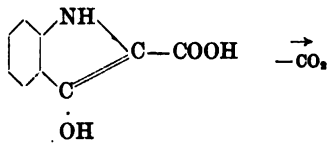
3. Synthesen, bei denen der Ringschluß zwischen dem α- und β-Kohlenstoff bewirkt wird (1). In diesem Abschnitt haben wir es mit technisch erfolgreichen Synthesen zu tun; ja sogar bei der ersten, im allergrößten Maßstabe ausgeführten Indigosynthese hat man sich eines der hier in Betracht kommenden Verfahren bedient, nämlich des Heumann-

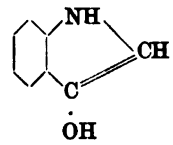
(1) 

schen Verfahrens, welches von der Anthranilsäure oder Anilino-Karbonsäure ausgeht (vgl. S. 445). Die wichtigsten Phasen dieses Verfahrens bestehen in der Kondensation der Anthranilsäure mit der Monochloressigsäure zu Phenylglyzin-o-Karbonsäure (2), der Verschmelzung dieser Dikarbonsäure zur Indoxylkarbonsäure (3) bzw. zum Indoxyl (4) und der Oxydation des Indoxyls oder der Indoxylkarbonsäure zu Indigo. Über die Darstellung der Anthranilsäure ist das wichtigste bereits auf S. 202f. gesagt worden. Der Bedeutung der Sache entsprechend hat jeder der drei eben genannten Phasen lange Zeit hindurch eine sehr eingehende Bearbeitung erfahren.

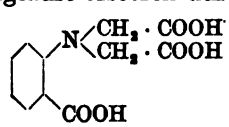


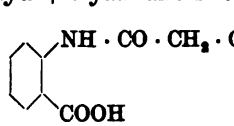
(2) 

(3) 

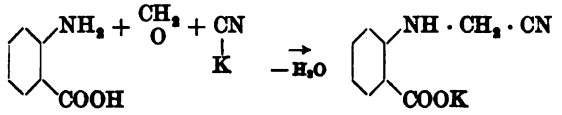
(4) 

Was zunächst die Darstellung der Phenylglyzin-o-Karbonsäure anlangt, so verläuft die Kondensation der Anthranilsäure mit der Monochloressigsäure, falls nicht besondere Bedingungen zur Anwendung gelangen, durchaus nicht glatt, da neben dem Hauptprodukt, z. B. infolge der Einwirkung von 2 Mol. Monochloressigsäure auf 1 Mol. Anthranilsäure, leicht die Anthranildiessigsäure (5) entsteht. Auch dürfte wohl, ähnlich wie bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Anilin (siehe unten), die Karboxylgruppe der Monochloressigsäure in die Aminogruppe der Anthranilsäure eingreifen, unter Bildung entsprechender Essigsäureanilide (6). Es ist aber gelungen, aller dieser Schwierigkeiten Herr zu werden und in befriedigender Ausbeute die Phenylglyzin-o-Karbonsäure zu erhalten. Es läßt sich jedoch auch die Monochloressigsäure ersetzen durch Formaldehyd + Zyankalium bzw. Form-

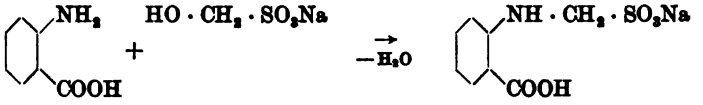
(5) 

(6) 

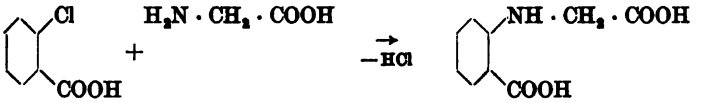
aldehydbisulfit + Zyankalium. Wendet man Formaldehyd + Zyankalium allein an, so entsteht unmittelbar das Nitril der Phenylglyzin-o-Karbonsäure (1); wendet man Formaldehyd + Bisulfit neben Zyankalium an, so entsteht zunächst die sog. ω-Sulfonsäure der Mono-

(1) 

methylanthranilsäure (2), die bei der Einwirkung von Zyankalium in das ebenerwähnte Nitril übergeht (siehe Näheres auch S. 236f.). Dieses ist durch Alkali leicht zur Phenylglyzin-o-Karbonsäure verseifbar. Der Ersatz der Monochloressigsäure durch Glyzerin und ähnliche Poly-

(2) 

hydroxylverbindungen, wie Mannit, Stärke und Sägemehl, dürfte ernstlich wohl kaum in Betracht gezogen worden sein. Theoretisch interessant ist immerhin, daß Anthranilsäure mit diesen Verbindungen überhaupt Phenylglyzinkarbonsäure zu liefern vermag. Gleichfalls wohl nur von theoretischem Interesse ist die Synthese der Phenylglyzin-o-Karbonsäure aus o-Halogenbenzoesäure und Aminoessigsäure (3), eine Reaktion, die,

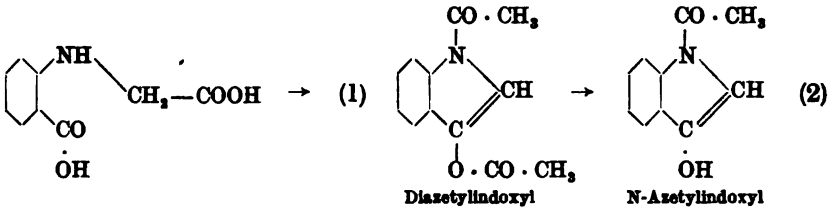
(3) 

wie in vielen anderen Fällen, durch Zufügung von Katalysatoren (Kupfer und Kupfersalze) eine erhebliche Erleichterung erfährt. Aber schon die etwas schwierige Beschaffung der o-Chlor- oder o-Brombenzoesäure und ebenso der höhere Preis der Aminoessigsäure ließen eine technische Durchführung dieser Variation kaum erhoffen.

Was die zweite Phase, die Verschmelzung der o-Karbonsäure zum Indoxyl oder dessen Karbonsäure, anlangt, so wurde bereits auf S. 445 bemerkt, daß dieser Ringschluß wesentlich leichter, d. h. bei niedrigeren Temperaturen und damit zusammenhängend mit wesentlich besserer Ausbeute, verläuft als die später noch näher zu besprechende Verschmelzung des Phenylglyzins mit gewöhnlichem Ätzalkali. Jedoch sind im Laufe der Zeit selbst bezüglich dieser Phase bei dem Anthranilsäureverfahren wesentliche Fortschritte erzielt worden, die eine weitere Steigerung der Ausbeute zur Folge hatten. Insbesondere hat sich die gleichzeitige Anwendung des wasserfreien Kalziumoxyds als Zusatz zu den Ätzalkalien und des Vakuums als förderlich erwiesen. Man hat es bis zu einem gewissen Grade in der Hand, durch Variation der Schmelze (vor allem der Schmelztemperatur) entweder Indoxyl selbst oder seine α-Karbonsäure, die sog. Indoxylsäure, zu

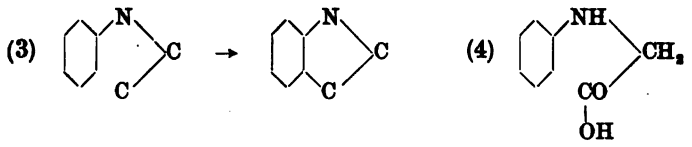
erzielen. Es wurde versucht, die Indoxylsäure unter dem Namen Indophor zu ähnlichen Zwecken im Indigodruck zu verwenden wie das S. 459 erwähnte Indigosalz T, jedoch, wie es scheint, nicht mit sonderlichem Erfolg.

Von Interesse, wenn auch nur von theoretischem, ist die überraschende Tatsache, daß sich der Ringschluß zum Indolabkömmling nicht nur durch die Einwirkung von Alkalien, sondern auch mittels saurer Reagenzien herbeiführen läßt, z. B. durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Phenylglyzin-o-Karbonsäure, wobei als primäres Reaktionsprodukt das Diazetylindoxyl (1) entsteht, das außerordentlich leicht zum N-Monoazetylindoxyl (2) und weiterhin



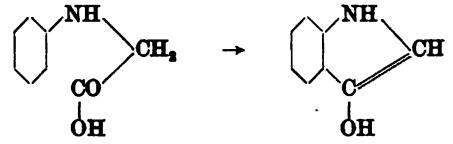
zum Indoxyl selbst verseift werden kann. Ferner hat man erkannt, daß in der Schmelze neben dem Indoxyl oder der Indoxylsäure einerseits ein Oxydationsprodukt, das Isatin, und andererseits ein Reduktionsprodukt, das Indol, entsteht, für deren Abscheidung und Verwertung geeignete Methoden gefunden wurden. Die Überführung des Indoxyls und der Indoxylsäure in Indigo durch den Sauerstoff der Luft läßt sich gleichfalls in der mannigfachsten Weise variieren, um ihn möglichst wirtschaftlich zu gestalten. Dem Anthranilsäureverfahren, das, ein Ruhmesblatt in der Geschichte der chemischen Technik, eine Zeitlang eine so hervorragende Rolle gespielt hat und mittels dessen es gelang, den Naturindigo aus dem Felde zu schlagen, kommt heute wohl nur eine untergeordnete Bedeutung zu, falls überhaupt noch nach diesem Verfahren gearbeitet wird.

4. Synthesen, bei denen der Ringschluß zwischen dem Kern und dem β-Kohlenstoffatom erfolgt (3). In diesem Abschnitt ist vor allen Dingen zu erwähnen die Synthese des Indigos aus Phenylglyzin (4).

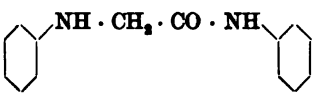
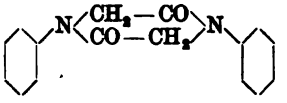


Es ist dies die Heumannsche Methode, die aber in ihrer älteren Form wegen ihrer schlechten Ausbeuten, offenbar eine Folge der hohen Schmelztemperaturen, durch die der Indigo alsbald nach seiner Entstehung wieder zerstört wird, zunächst technische Anwendung nicht gefunden hat, sondern durch das Anthranilsäureverfahren ersetzt

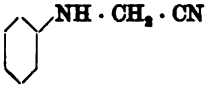
wurde. Erst die Auffindung des Natriumamids, $NaNH_2$, als Kondensations- oder Schmelzmittel (siehe oben S. 446) hat diese Methode wieder lebensfähig und heute sogar, man kann wohl sagen, zur alleinherrschenden gemacht, sei es, daß man Natriumamid selbst oder analog wirkende, durch ihre außerordentlich große wasserentziehende Kraft gekennzeichnete Verbindungen wie Natriumanilid ($C_6H_5 \cdot NH \cdot Na$), Natriumalkoholat ($C_2H_5 \cdot O \cdot Na$) und ähnliche Natriumverbindungen anwendet. Durch die Anwendung des Natriumamids wird die zum Ringschluß (1)

(1) 

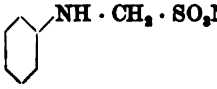
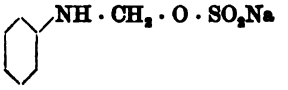
erforderliche Schmelztemperatur wesentlich ermäßigt und dadurch eine Zersetzung des Indigos hintangehalten derart, daß Ausbeuten von über 90% in der Technik leicht erhalten werden können. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem Anthranilsäureverfahren besteht darin, daß als Ausgangsmaterial statt der immerhin nicht ganz billigen Anthranilsäure das billige und leicht in unbeschränkten Mengen erhältliche Anilin Anwendung findet. Ähnlich wie beim Anthranilsäureverfahren verläuft auch hier die Bildung des Glyzins, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus Anilin und Chloressigsäure nur unter bestimmten Umständen einigermaßen glatt, indem z. B. durch Kondensation von 1 Mol. Monochloressigsäure mit 2 Mol. Anilin leicht Anilide (2) entstehen. Durch die weitere Einwirkung eines zweiten Moleküls Monochloressigsäure gehen diese in Diketopiperazinabkömmlinge (3) über, die, obwohl in

(2)  (3) 

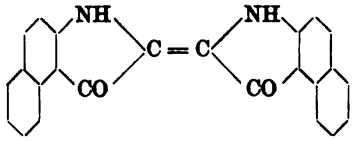
Indigo überführbar, doch eine unerwünschte Verunreinigung des Glyzins selbst darstellen und deshalb leicht zu Ausbeuteverlusten führen. Ebenso wie beim Anthranilsäureverfahren läßt sich auch hier die Monochloressigsäure durch Formaldehyd und Zyankalium bzw. durch Formaldehyd, Bisulfit und Zyankalium ersetzen. Im ersteren Falle erhält man unmittelbar das Nitril des Phenylglyzins (4), im

(4) 

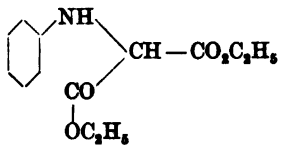
anderen Falle erhält man als Zwischenprodukt die sog. Monomethylanilin-ω-Sulfonsäure (5), die durch Behandlung mit Zyankalium auf dem Wasserbade in das Nitril umgewandelt werden kann. Das Nitril

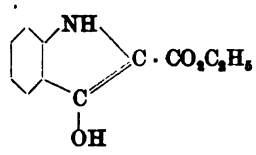
(5)  oder richtiger wohl 

selbst ist leicht zum Glyzin verseifbar. Bemerkt sei, daß man bei der Indigosynthese das Anilin durch seine Homologen und N-Alkylderivate ersetzen kann. Doch tritt deren Bedeutung sehr erheblich hinter der des Anilins zurück, und Ähnliches gilt auch für die Analogen des gewöhnlichen Indigos, die aus α- und β-Naphthylamin gewonnen werden können, und von denen der sog. Naphthalinindigo (aus β-Naphthylamin) (1) in neuerer Zeit eine beschränkte Verwendung gefunden zu

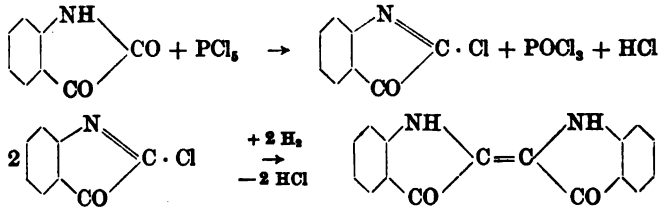
(1) 

haben scheint (siehe S. 481f.). Eine gleichfalls nur theoretisch interessante Variation erfuhr die Indigosynthese dadurch, daß man nicht vom einfachen Phenylglyzin (aus Anilin und Monochloressigsäure), sondern vom Anilidomalonester (2) (aus Anilin und Chlormalonester) ausging. Der Anilidomalonester ist insofern von Interesse, als er viel leichter wie das Phenylglyzin selbst den Ringschluß, und zwar zum Indoxylsäureester (3), erleidet. Doch scheiterten die Versuche,

(2) 

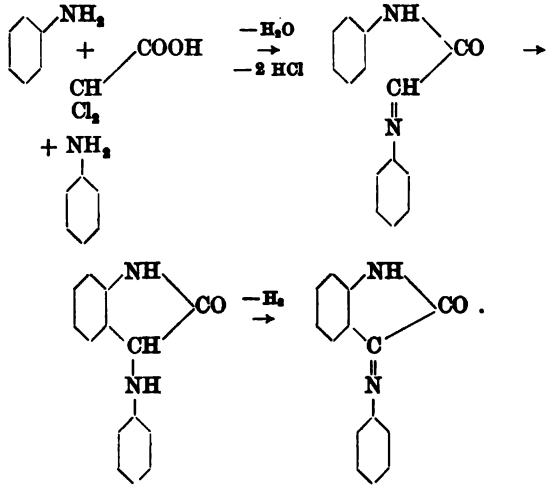
(3) 

dieses Verfahren technisch zu gestalten, schon vor Auffindung des Natriumamidverfahrens, an der schweren Zugänglichkeit der Halogenmalonester. Nebenbei sei hier noch ein Verfahren angeführt, das schon zu Anfang der 80er Jahre aufgefunden wurde und sich mit dem Heumannschen nahe berührt, das jedoch nicht zum Indoxyl oder zur Indoxylsäure führt, sondern zu den sog. Imesatinen, die dem Isatin nahestehen. Ihre technische Verwendung scheiterte jedoch an

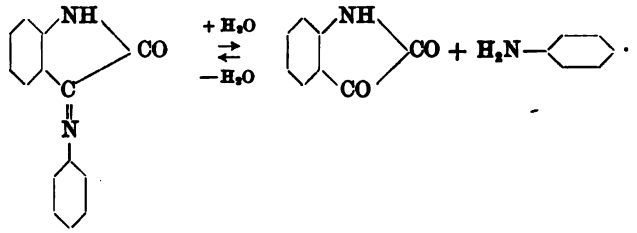
(4) 

den Schwierigkeiten bei der Überführung in Indigo, wie ja auch Isatin selbst nur unter Bedingungen, die technisch nicht in Betracht kommen, in Indigo übergeführt werden kann (4). Das Verfahren zur Darstellung der eben erwähnten Imesatine beruht auf der Kondensation von Dichloressigsäure mit Anilin und seinen Homologen. Der

Reaktionsmechanismus ist weniger einfach und durchsichtig wie bei der Heumannschen Indigosynthese. Wahrscheinlich verläuft die Imesatinbildung in folgender Weise:



Das so erhaltene Imesatin kann auch als Isatin-β-Anilid bezeichnet werden; es ist isomer mit dem Isatin-α-Anilid und zerfällt wie dieses durch Hydrolyse in die Spaltstücke Isatin und Anilin, aus denen es umgekehrt leicht wieder aufgebaut werden kann:

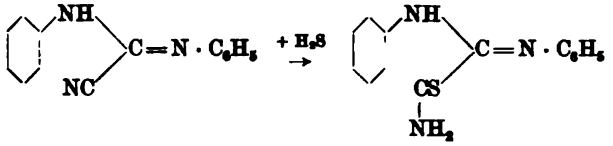


Von viel größerem Interesse sind zwei Methoden, die von Theodor Sandmeyer herrühren. Die erste Methode ist gekennzeichnet durch die folgenden Phasen: 1. Darstellung des Diphenylthioharnstoffes:

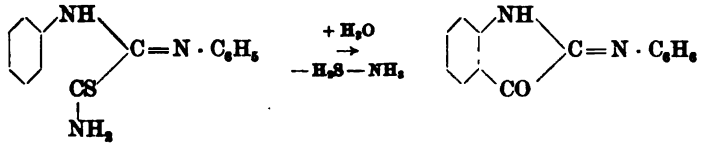
$$CS_2 + \begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_5 \\ H_2N\cdot C_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2S} CS\begin{matrix} NH\cdot C_6H_5 \\ NH\cdot C_6H_5 \end{matrix},$$

des sog. Sulfokarbanilids, aus 1 Mol. Schwefelkohlenstoff, CS_2, und 2 Mol. Anilin (3). 2. Überführung des Sulfokarbanilids in Hydrozyankarbodiphenylimid mittels Bleioxyd und Zyankalium:

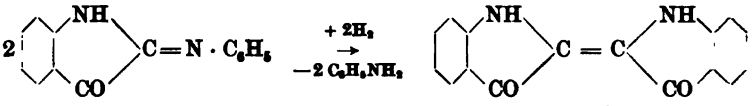
3. Überführung der Hydrozyanverbindungen in das entsprechende Thioamid durch gelbes Schwefelammonium (1). 4. Überführung des

(1) 

Thioamids in das Isatin-α-Anilid durch die Einwirkung von konz. Schwefelsäure (2) und 5. die Darstellung von Indigo aus dem Isatin-

(2) 

α-Anilid durch Reduktion mittels Schwefelammonium + Schwefelwasserstoff (3).

(3) 

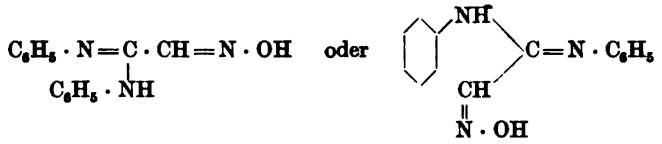
Die zweite Methode schließt die folgenden Phasen in sich:

1. Kondensation des Oxims des Chlorals:

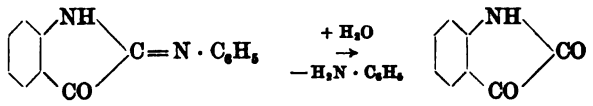
$$CCl_3 \cdot CH = N \cdot OH$$

mit 2 Mol. Anilin zum sog. Isonitrosoäthenyldiphenylamidin (4).

2. Umlagerung des Amidins in das Isatin-α-Anilid durch konzentrierte Schwefelsäure und die weitere Überführung des α-Anilids in Indigo gemäß Phase 5 des erstgenannten Sandmeyerschen Verfahrens. Von diesen beiden Verfahren schien das erstere, da es sich auf das billige Anilin als Ausgangsmaterial stützt, gegenüber dem damals bekannten

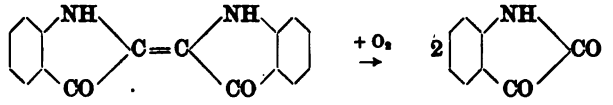
(4) 

Anthranilsäureverfahren zu Hoffnungen auf technische Durchführbarkeit zu berechtigen. Seit der Auffindung des Natriumamidverfahrens aber dürfte seine praktische Verwirklichung nicht mehr in Betracht kommen, soweit es sich um die Darstellung von Indigo handelt, während insbesondere das erste Verfahren für die Gewinnung von Isatin-α-Anilid und Isatin, das auch aus dem α-Anilid durch Hydrolyse leicht zu erhalten ist (5), von Interesse zu sein scheint, obwohl

(5) 

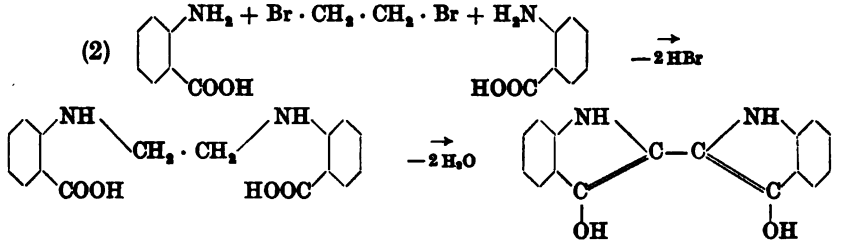
Isatin auch aus Indigo durch Oxydation erhalten werden kann (1). Isatin und Isatin-α-Anilid spielen, wie wir weiter unten noch sehen werden, als Komponenten zum Aufbau von Küpenfarbstoffen eine wichtige Rolle.

Zum Schluß sei bemerkt, daß auf Grund einer Beobachtung von Nencki aus Indol durch Oxydation unter geeigneten Bedingungen (Anwesenheit von Bisulfit als Sauerstoffüberträger) Indigo erhalten wer-

(1) 

den kann. Doch dürfte diese Methode, wie so viele andere, seit der Auffindung des wohl alle anderen aus dem Felde schlagenden Natriumamidverfahrens nur noch rein theoretisches oder geschichtliches Interesse beanspruchen.

Während die bisher erörterten Indigosynthesen dadurch gekennzeichnet sind, daß zunächst ein Indolabkömmling, in der Regel Indoxyl, erzeugt wird, worauf sich nun erst die Vereinigung zweier Indolkerne zum symmetrisch gebauten Indigomolekül anschließt, läßt sich Indigo auch in der Weise erzeugen, daß man ausgeht von solchen Ausgangsmaterialien, in denen die beiden α-Kohlenstoffatome der Indolringe von vornherein bereits verknüpft sind, so daß nach erfolgtem Ringschluß statt eines Indol- ein α, α-Bisindolabkömmling erhalten wird, der entweder Indigo selbst ist, oder leicht in den Farbstoff übergeführt werden kann. Eine derartige Synthese läßt sich z. B. verwirklichen, indem man Äthylendibromid mit 2 Mol. Anthranilsäure zur Äthylen-Bisanthranilsäure kondensiert und durch die Alkalischmelze den Ringschluß zum Bisindoxyl herbeiführt (2), das mit Indigoweiß isomer oder identisch ist und das durch Oxydation leicht in Indigoblau übergeht. Technische Bedeutung hat diese Synthese infolge der geringen Ausbeute niemals besessen.

(2) 

Äthylen-Bisanthranilsäure Bisindoxyl

Es ist nicht ohne Interesse festzustellen, welchen Einfluß die eben geschilderten erfolgreichen Bestrebungen zur Darstellung des synthetischen Indigos auf den Anbau des natürlichen Farbstoffes in Indien und Java, sowie auf die deutsche Ein- und Ausfuhr und schließlich auch auf den Preis des Farbstoffs ausgeübt haben.

1. Britisch-Indien. Die gesamte Anbaufläche betrug:

1896: 640 000 ha
1907: 180 000 „
1911: 106 760 „
1912: 85 800 „

Der Ertrag wird angegeben mit folgenden Ziffern:

1897/98: 6.758 t } offenbar hochpro-
1905/06: 1.500 t } zentiger Farbstoff
1911/12: 2.385 t } offenbar niedrigpro-
1912/13: 1.880 t } zentiger Farbstoff

2. Java. Die Erzeugung betrug:

1898: 12 580 Kisten
1907: 2 506 „
1911: 62,3 t
1912: 69 t

3. Die Einfuhr an Natur-Indigo nach Deutschland:

1895: 21,5 Mill. Mark
1898: 8,3 „ „
1906: 0,8 „ „

Hier macht sich die im Jahre 1897 einsetzende Erzeugung des synthetischen Farbstoffes durch die Badische Anilin- und Sodafabrik deutlich bemerkbar.

Ebenso erfreulich ist das Bild, das uns bietet:

4. Die Ausfuhr synthetischen Indigos aus Deutschland:

	t = 1000 kg	Mill. Mark
1898	—	7,6
1900	1.873	—
1902	5.284	—
1904	8.730	21,7
1905	—	25,7
1906	10.622	31,6
1907	16.353	45
1908	15.456	—
1909	16.106	—
1910	17.572	—
1913	33.000	ca. 55

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, daß in der Statistik wahrscheinlich zwischen Indigo und anderen indigoiden Farbstoffen (siehe S. 480ff.) sowie Küpenfarbstoffen der Anthrazen- und Karbazolreihe, die in den letzten Jahren zu so großer Bedeutung gelangt sind, nicht unterschieden ist. Daher wohl auch der plötzliche Anstieg in den Jahren 1910—1913. Die angegebenen Gewichtsmengen beziehen sich auf etwa 20 proz. Farbstoffteig, so daß 1 kg Teig auf etwa Mk. 1,60 und der 100proz. Farbstoff auf etwa M. 8,— Verkaufspreis kommt.

Welche Veränderungen die Preise für Indigo in der Zeit seit dem Jahre 1895 erfahren haben, ergibt sich aus folgender Übersicht. 1 kg 100proz. Farbstoffes kostete:

1895	Mk.	15,—	bis	16,—
1897—1900	„	15,—	„	16,—
1901	„	12,50	„	11,—
1902	„	10,—		
1903	„	9,50	„	8,25
1904	„	7,50	„	6,50

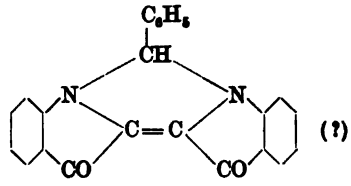
Das Sinken der Preise und der tiefe Stand des Jahres 1904 waren hervorgerufen durch den Kampf zwischen der Badischen Anilin- und Sodafabrik und den Höchster Farbwerken. Eine Verständigung führte zu dem normalen Preise von Mk. 8,50 bis 7,50. Die erhebliche Verbilligung des Indigos hat zu einer wesentlichen Steigerung seines Verbrauchs geführt. Zu Ende des vergangenen Jahrhunderts wurde der Weltverbrauch auf etwa 5000—6000 t (umgerechnet auf 100proz. Farbstoff) geschätzt; heute dürfte er den Betrag von 10 000 t wohl schon überschritten haben; besonders auf den ostasiatischen Märkten (vor allem in China und Japan) scheint das synthetische deutsche Produkt sich steigender Verwendung zu erfreuen.

Trotz der großen Wichtigkeit des Indigos waren seiner Verwendung doch gewisse Grenzen gezogen, indem man in der Auswahl der Farbentöne, falls man nicht zu Farbstoffmischungen greifen wollte, außerordentlich beschränkt war. Die vielfach unternommenen Versuche, durch Einführung von Substituenten den Farbenton des Indigomoleküls zu beeinflussen, hatten zu einem durchschlagenden Erfolg nicht geführt, sondern es gelang höchstens, eine kleine Verschiebung des blauen Tones nach Rot und Grün hin zu bewirken. Der Wunsch der Färber, das Verfahren der Küpenfärberei auf eine größere Skala von Farbstoffen, insbesondere auf Violett, Rot und Gelb zu übertragen, blieb daher unerfüllt, und auch die Synthese des Indanthrens, so bedeutsam sie für die Baumwollfärberei war, hat hieran nichts ändern können, da Indanthren für Wolle zurzeit nicht in Betracht kommt. Die Küpenfärberei ist aber gerade für Wolle von Bedeutung, da diese Methode des Färbens die wertvolle Wollfaser in hohem Grade schont, was sich bei der weiteren mechanischen Verarbeitung des gefärbten Materials in der Spinnerei und Weberei in sehr erwünschtem Maße bemerkbar macht. Die anderen Methoden der Wollechtfärberei, die auf der Bildung von Farblacken durch Vermittlung von Metallbeizen beruhen, schließen den großen Nachteil in sich, daß durch das anhaltende Kochen die Eigenschaften der Wolle eine ungünstige Veränderung erfahren, die einerseits die weitere Verarbeitung der gefärbten Ware erschwert und andererseits zu Materialverlusten führt.

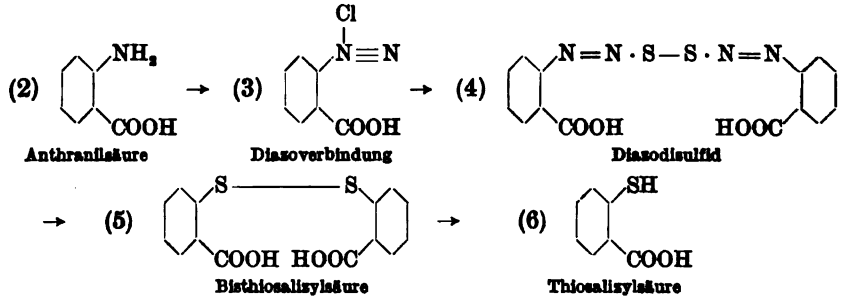
Erst in der allerletzten Zeit hat sich überraschenderweise gezeigt, daß unter der Einwirkung von Benzoylchlorid Indigo in einen neuen

Farbstoff, Indigogelb 3G, von noch unbekannter Konstitution (1) übergeht, der auf Wolle und auf Baumwolle wertvolle gelbe Töne liefert, die sich mit Indigoblau zu Grün kombinieren lassen.

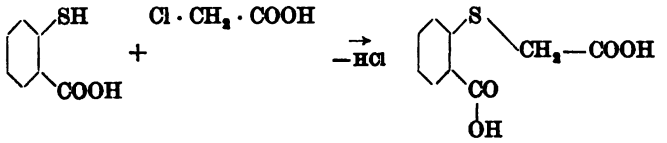
Von noch viel weittragenderer Bedeutung war aber die schon früher erwähnte Auffindung des Thioindigorots durch Friedländer im Jahre 1905, über dessen Synthese hier das Wichtigste angeführt werden mag. Die Fülle der Patente auf dem neu erschlossenen Gebiet ist so

(1)  (?)

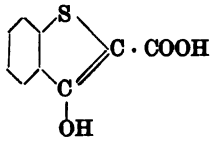
groß, daß es unmöglich ist, auch nur annäherungsweise einen Überblick über die zahlreichen Erfindungen, die in dem kurzen Zeitraum von einigen Jahren gemacht wurden, zu geben. Die technisch wichtigste Methode zur Darstellung des Thioindigorots (Kalle & Co.) läßt sich durch die folgenden Phasen kurz andeuten: Überführung der Anthranilsäure (2) über die Diazoniumverbindung (3) in die Bisthiosalizylsäure (5), wobei als Zwischenprodukt eine stickstoffhaltige Verbindung von der Formel eines Diazodisulfids (4) anzunehmen ist. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure läßt sich die Bisthiosalizylsäure leicht überführen in die Thiosalizylsäure selbst (6).

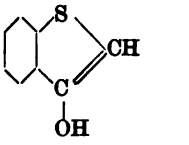


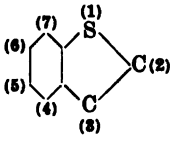
Bei der Kondensation der Thiosalizylsäure mit Monochloressigsäure erhält man die o-Karbonsäure der Phenylthioglykolsäure (7), die man kurzweg auch als o-Karboxyphenylthioglykolsäure bezeichnen kann, und zwar dürfte diese Bezeichnung zutreffender sein als die in der Patentliteratur vielfach übliche Benennung Phenylthioglykol-o-Karbonsäure. Die eben genannte o-Karbonsäure ist ausgezeichnet durch

(7) 

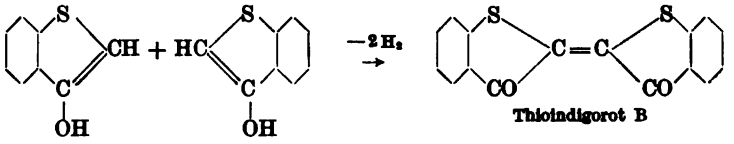
die überraschende Leichtigkeit, mit der sich der Ringschluß zur Oxythionaphthenkarbonsäure (1) bewerkstelligen läßt. Letztere Verbindung ist das Analogon der Indoxylsäure, und sie spaltet ebenso wie diese leicht Kohlensäure ab und geht dabei in das dem Indoxyl entsprechende Oxythionaphthen (2) über. Was die Bezeichnung der einzelnen Elemente des Thiophen- und Benzolringes anlangt, so beginnt man mit 1 beim Schwefel, bezeichnet das α-Kohlenstoffatom des Thiophenringes mit 2, das β-Kohlenstoffatom mit 3 usw., wie aus der beistehenden Formel ersichtlich ist (3). Man bezeichnet dementsprechend das eben erwähnte Oxythionaphthen auch als 3-Oxy-1-Thionaphthen, um es von den verschiedenen Isomeren zu unterscheiden. Auch in seinen Eigenschaften gleicht das Oxythionaphthen

(1) 

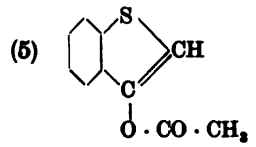
(2) 

(3) 

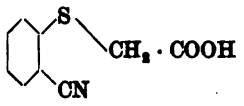
in weitgehendem Maße dem Indoxyl. Es unterscheidet sich von ihm vor allem durch seine größere Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, besonders auch gegen den Sauerstoff der Luft, so daß es verhältnismäßig leicht in reiner Form isoliert und aufbewahrt werden kann. Im übrigen steht es auch dem α-Naphthol nahe, worauf schon der ähnliche Geruch hindeutet. Die Oxydation zum Farbstoff verläuft in vollkommen analoger Weise wie beim Indoxyl, indem eine Verkettung der beiden α-Kohlenstoffatome eintritt (4). Technisch führt man die Farbstoffbildung herbei, indem man sich z. B. des Schwefels als eines wasser-

(4) 

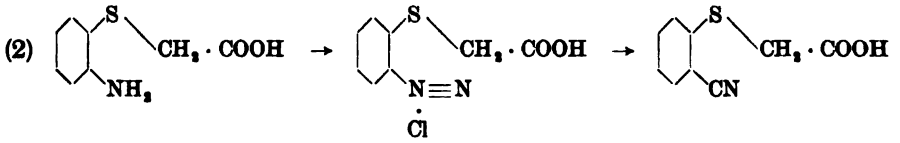
stoffentziehenden Mittels bedient. — Obwohl, wie oben erwähnt, der Ringschluß zum Thionaphthenderivat mittels Alkali sehr leicht und glatt erfolgt, so hat man doch auch andere Mittel zu diesem Zweck vorgeschlagen, wie z. B. Erhitzen der o-Karbonsäure für sich auf höhere Temperatur oder Einwirkung von Essigsäureanhydrid, wobei, analog wie bei dem entsprechenden Glyzinabkömmling (siehe S. 462), ein Azetylderivat des Oxythionaphthens entsteht (5). Ferner hat man

(5) 

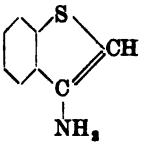
Ringschluß und Oxydation zum Farbstoff dadurch vereinigt, daß man die o-Karbonsäure in Gegenwart eines Oxydationsmittels, wie z. B. Nitrobenzol, auf höhere Temperatur erhitzte. Verwendet man statt der o-Karbonsäure das entsprechende Nitril, also die o-Zyanphenylthioglykolsäure (1), die nach dem Sandmeyerschen Verfahren

(1) 

aus der o-Aminophenylthioglykolsäure erhältlich ist (2), so kann man den Ringschluß zum Thionaphthenderivat sowohl durch Ätzalkali als auch durch Säuren herbeiführen. In letzterem Falle entsteht das 3-Oxy-

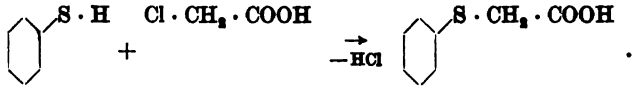
(2) 

thionaphthen unmittelbar, während unter der Einwirkung von Alkali zunächst ein Zwischenprodukt, das 3-Aminothionaphthen (3), erhalten wird.

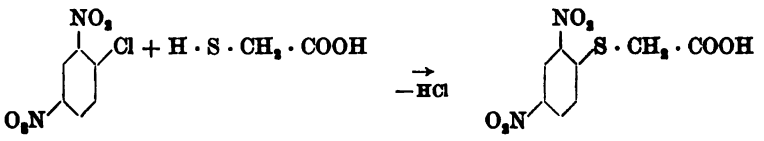
(3) 

Was die Arylthioglykolsäuren selbst, welche also der o-ständigen Karboxylgruppe entbehren, anlangt, so entstehen dieselben nach folgenden Methoden:

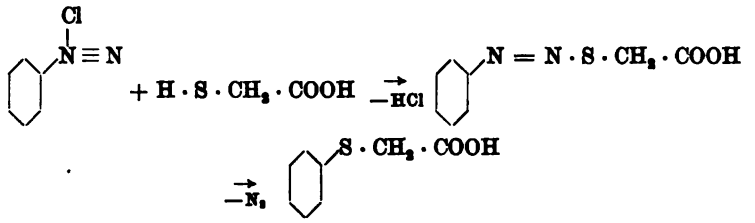
a) Kondensation der Arylmerkaptane, $R \cdot S \cdot H$, mit Chloressigsäure, z. B.:



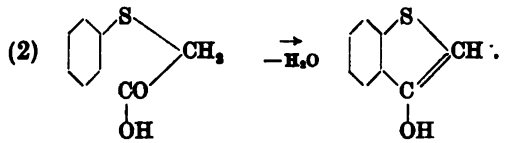
b) Kondensation der Halogenaryle mit der sog. Thioglykolsäure; z. B. (4). Diese Reaktion verläuft leicht und glatt nur dann, wenn, wie im angeführten Beispiel, das Halogen durch negative Gruppen (NO_2) beweglich gemacht ist (vgl. S. 81).

(4) 

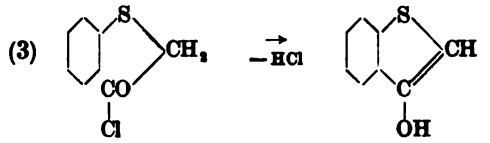
c) Einwirkung von Diazoniumchloriden auf Thioglykolsäure:

(1) 

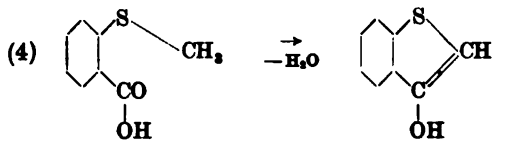
Bei dem Verfahren nach Methode a lassen sich statt der Merkaptane, $R \cdot S \cdot H$, auch die ihnen entsprechenden Zwischenkörper, die Arylxanthogenate, $R \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (siehe S. 440), und die Rhodanate, $R \cdot S \cdot CN$ (siehe S. 439), verwenden, da sie mit Chloressigsäure sich unmittelbar zu Arylthioglykolsäuren kondensieren lassen. Diese erleiden unter der Einwirkung von sauren Kondensationsmitteln, wie Schwefelsäure, Oleum oder Chlorsulfonsäure, gleichfalls einen Ringschluß zum Thionaphthenderivat, z. B. (2), wobei es jedoch von den besonderen Bedingungen abhängt, ob das zunächst entstehende Oxy-

(2) 

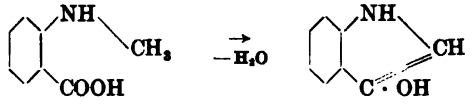
thionaphthenderivat durch weitere Oxydation in den Farbstoff und durch Sulfonierung in die Farbstoffsulfonsäure übergeht. Verwendet man an Stelle der Arylthioglykolsäuren die entsprechenden Säurechloride (3), so kann man den Ringschluß nach der Friedel-Crafts-

(3) 

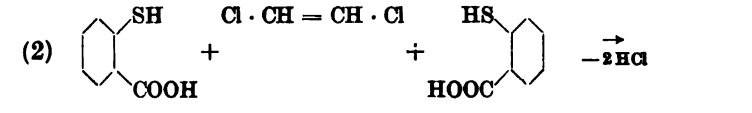
schen Methode durch Aluminiumchlorid erzwingen. Man kann noch einen Schritt weiter gehen und statt der Phenylthioglykolsäure die isomere Methylthiosalizylsäure (4) verwenden und diese durch alkalische Mittel, wie z. B. Dinatriumzyanamid oder durch Alkalimetalle und ihre Legierungen oder Amalgame, in Oxythionaphthen überführen (4),

(4) 

analog wie die Methylanthranilsäure durch Natriumamid zu Indoxyl kondensiert werden kann (1). Technisch dürften beide Methoden wohl nicht in Betracht kommen, trotz ihrer scheinbaren Einfachheit. Läßt man auf Thiosalizylsäure Azetylendichlorid einwirken, so erhält man unter geeigneten Bedingungen die sog. Azetylen-Bisthiosali-

(1) 

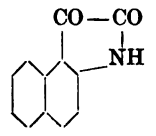
zylsäure (2), die der früher erwähnten Äthylen-Bisanthranilsäure (siehe S. 467) sehr nahe steht und die analog wie jene durch Ringschluß zum Farbstoff führt, und zwar unmittelbar, ohne daß es einer nachträglichen Oxydation des Bis-Indolderivates bedürfte:

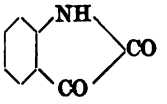
(2) 

Azetylen-Bisthiosalizylsäure

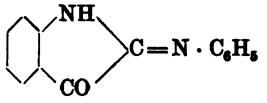
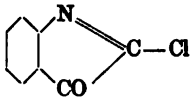
Alle die bisher betrachteten Synthesen, sei es, daß es sich um die Darstellung des Indigos oder des Thioindigos handelte, führten zu vollkommen symmetrischen Produkten. Es wurde aber bereits auf S. 448 hervorgehoben, daß wichtige indigoide Küpenfarbstoffe sich herstellen lassen, welche eine unsymmetrische Struktur aufweisen, sei es, daß diese Unsymmetrie darauf beruht, daß ein Indol- mit einem Thionaphthenkern oder mit anderen Kernen, die nur Kohlenstoff enthalten, verknüpft wird, sei es, daß die Unsymmetrie dadurch bewirkt wird, daß ein α-Kohlenstoffatom des einen Kerns mit einem β-Kohlenstoffatom des anderen in Doppelbindung tritt. Hierdurch ist, wie gleichfalls schon hervorgehoben wurde, eine außerordentlich große Mannigfaltigkeit der Farbstoffsynthesen ermöglicht.

Bei der Synthese dieser unsymmetrisch gebauten Küpenfarbstoffe spielen gewisse Komponenten eine besonders wichtige Rolle. Zunächst sind hier anzuführen das schon mehrfach erwähnte Isatin und seine Derivate, darunter auch das β-Naphthisatin (3). Im Isatin (4) sind, wenn man seine Pseudoform, die sog. Laktamform, zugrunde legt, zwei CO-Gruppen enthalten, die jedoch bezüglich ihrer Reaktionsfähig-

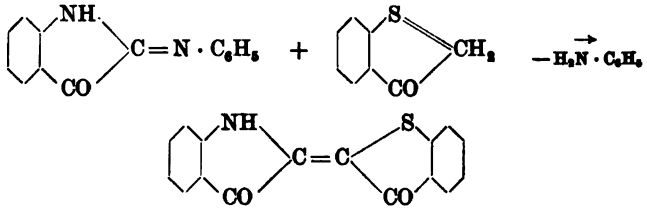
(3) 

(4) 

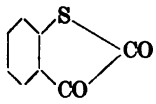
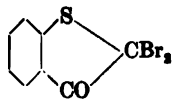
keit nicht gleichwertig sind. Nur die mit dem Benzolkern verknüpfte Karbonylgruppe ist eine eigentliche Ketogruppe und daher in besonderem Maße reaktionsfähig. Infolgedessen entstehen bei der Kondensation von Isatinen mit solchen zweiten Komponenten, welche eine reaktionsfähige CH_2-Gruppe in der α-Stellung des Pyrrol- oder Thiophenringes enthalten, unsymmetrische indigoide Farbstoffe (siehe Thioindigoscharlach R aus Isatin + Oxythionaphthen S. 452). Will man mit denselben zweiten Komponenten, die eine reaktionsfähige CH_2-Gruppe in der α-Stellung enthalten, symmetrische Farbstoffe erzeugen, so muß man sich dazu solcher Isatinderivate bedienen, in denen nicht die β-, sondern die α-ständige Gruppe die reaktionsfähigere ist. Derartige Verbindungen sind das Isatin-α-Anilid (1) (siehe S. 466) und das Isatinchlorid (2), welch letzteres aus Isatin und

(1)  (2) 

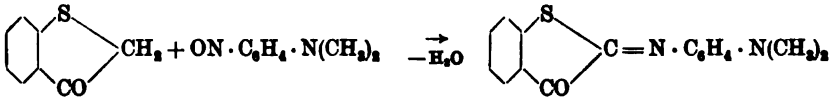
Phosphorpentachlorid erhältlich ist (siehe S. 464). Diese beiden Verbindungen reagieren mit den eben genannten zweiten Komponenten, als deren Vertreter das Indoxyl und das 3-Oxy-1-Thionaphthen anzusehen sind, in der Weise, daß Küpenfarbstoffe entstehen, in denen die Verkettung durch die beiden α-Kohlenstoffatome erfolgt, die also einen mehr oder minder symmetrischen Bau aufweisen (3). Ähnlich

(3) 

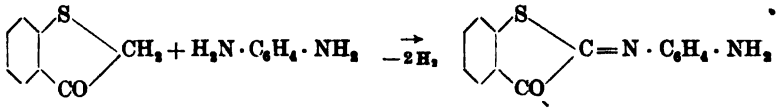
wie Isatin reagiert auch das analoge 2, 3-Diketodihydrothionaphthen (4), (das unter gewissen Bedingungen allerdings auch mit der α-ständigen CO-Gruppe zu reagieren scheint), während sich dem Isatin-α-Anilid und dem Isatinchlorid analog verhalten die

(4)  (5) 

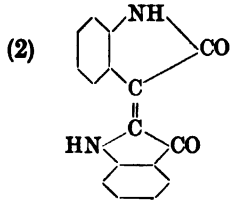
α-Dihalogen-3-Ketodihydrothionaphthene, z. B. das Dibromderivat (5), sowie diejenigen Kondensationsprodukte, die aus Oxythionaphthenen und Nitrosodimethylanilin erhalten werden können:

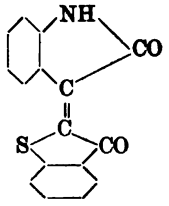


oder durch gemeinsame Oxydation von p-Diaminen mit Oxythionaphthenen (1). Eine gleichfalls wichtige Komponente für die Darstellung von unsymmetrischen indigoiden Küpenfarbstoffen ist das schon auf S. 452 erwähnte Azenaphthenchinon nebst seinen Derivaten, das aus dem früher wertlosen Azenaphthen durch Oxydation mit Chromsäure erhalten werden kann. Von den zahlreichen auf die eben angegebene Weise darstellbaren symmetrischen und unsymmetrischen indigoiden Farbstoffen sind einige durch wertvolle Färbeeigenschaften ausgezeichnet. Von mehr theoretischem Interesse ist das aus Isatin

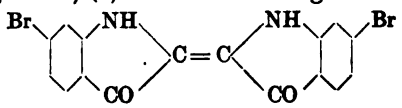
(1) 

und Indoxyl erhältliche Indigrot (2), ein Farbstoff von unsymmetrischer Struktur, deshalb, weil er nicht nur als Begleiter des Naturindigos bereits längere Zeit bekannt war, sondern außerdem auch in der Indigoschmelze als Nebenprodukt zu entstehen scheint, offenbar infolge der Vereinigung von Isatin, das seine Entstehung einem Oxydationsprozeß verdankt, mit Indoxyl. Ersetzt man in dem technisch wertlosen Indigorot die NH-Gruppe der normalen Molekülhälfte durch ein Atom Schwefel, so bewirkt man dadurch eine höchst überraschende Verbesserung der Färbeeigenschaften. Man erhält den wertvollen Thioindigoscharlach R von der Formel (3), der namentlich für die Wollechtfärberei von großer Bedeutung ist und den man synthetisch darstellt durch die Kondensation von Isatin mit Oxythionaphthen (siehe S. 452); unter geeigneten Bedingungen verläuft diese Kondensation außerordentlich glatt und leicht.

(2) 

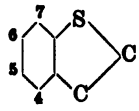
(3) 

Bemerkenswert ist der weitgehende Einfluß, den die Einführung von Substituenten in das Molekül der indigoiden Farbstoffe auf Echtheit und Farbenton auszuüben vermag. Es wurde bereits auf S. 444 bemerkt, daß der aus der Purpurschnecke erhältliche „Purpur der Alten" ein Dibromsubstitutionsprodukt des Indigoblaus darstellt, und zwar befindet sich je ein Bromatom in der 6-Stellung des Indolmoleküls (eine entsprechende Zählung vorausgesetzt, wie auf S. 471 für das Thionaphthen angeführt) (4). Die Einführung von Brom hat eine sehr

(4) 

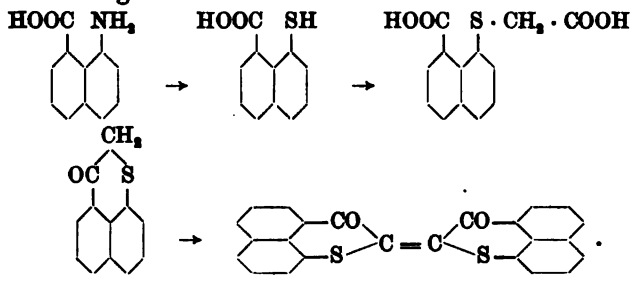
auffällige Verschiebung des blauen Tons nach Violett zur Folge, und dies ist um so überraschender, als die Einführung von Brom in andere Stellen des Moleküls eine Verschiebung des Tones nach Grün zur Folge hat, womit gleichzeitig eine Erhöhung der Leuchtkraft des Farbstoffes verbunden ist. Dies gilt insbesondere von den höher (4-, 5- und 6-fach) bromierten Derivaten des Indigos, die unter verschiedenen Namen neuerdings in den Handel kommen (siehe unten).

Auch beim Thioindigorot kommt der Stellung der Substituenten eine ausschlaggebende Bedeutung zu, indem es einen erheblichen Unterschied ausmacht, ob die Substituenten in die mit 4, 5, 6 oder 7 bzw. 4′, 5′, 6′ und 7′ bezeichneten Stellen des Benzolringes im Thionaphthen:



eintreten. Man kann nach den bisherigen Erfahrungen etwa folgende Regel aufstellen: Substituenten in 4- und 7-Stellung ziehen nach Blau, in 5-Stellung nach Blauviolett bis Schwarz, in 6-Stellung nach Rot und Gelb.

Erwähnt sei hier noch die eigenartige Synthese eines dem Thioindigo nahestehenden Farbstoffes der Naphthalinreihe, der aus der 1, 8-Aminonaphthoesäure auf dem durch die nachstehenden Formeln angedeuteten Weg entsteht:



Wie beim Indigo selbst, so spielt auch bei den übrigen symmetrischen oder unsymmetrischen und gemischten indigoiden Farbstoffen insbesondere die Bromierung eine sehr wichtige Rolle, indem mit ihr außer der Verschiebung des Farbentones fast durchgehends eine Verbesserung der Echtheitseigenschaften Hand in Hand geht. Man erhält derartige Halogensubstitutionsprodukte entweder durch nachträgliche Halogenisierung (Bromierung), was in vielen Fällen der einfachste Weg ist, oder durch Anwendung Brom- (oder Chlor-) haltiger Komponenten.

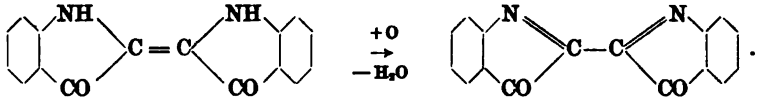
Am einfachsten gestaltet sich, nachdem man die zweckmäßigsten Methoden ausfindig gemacht hat, die nachträgliche Halogenisierung der Küpenfarbstoffe, wobei in der Regel zur Vermeidung schädlicher Oxydationsprozesse die Gegenwart von Wasser auszuschließen ist. Sehr bequem lassen sich die meisten Küpenfarbstoffe in Nitrobenzol-Lösung oder -Suspension bromieren. Durch

Steigerung der Temperatur lassen sich mehrere Atome Brom in das Farbstoffmolekül einführen (Tetrabromindigo). Bemerkenswert ist auch das Verhalten des Bromwasserstoffes gegen Küpenfarbstoffe in konzentriert schwefelsaurer Lösung. Die Schwefelsäure verhält sich hierbei wie ein Oxydationsmittel, gemäß der Gleichung:

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

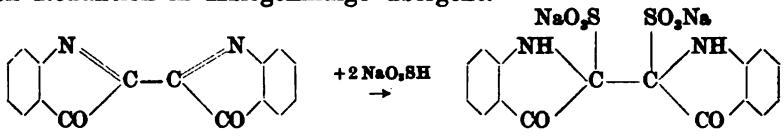
Das in Freiheit gesetzte Brom reagiert alsdann mit dem Farbstoff unter Bildung von Bromsubstitutionsprodukten.

Eine weitere Methode der Bromierung wird ermöglicht durch das eigenartige Verhalten des sog. Dehydroindigos, der (nach Kalb) durch Oxydation des Indigos bei Ausschluß von Wasser leicht erhältlich ist:

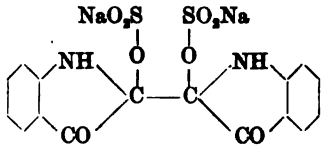


Durch Addition von 2 Mol. Bisulfit an den wasserunlöslichen Dehydroindigo entsteht eine lösliche Disulfonsäure (1), die sich selbst in Gegenwart von Wasser leicht halogenisieren läßt und darauf durch Reduktion in Halogenindigo übergeht.

(1)



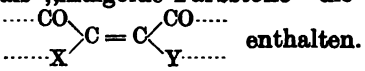
oder



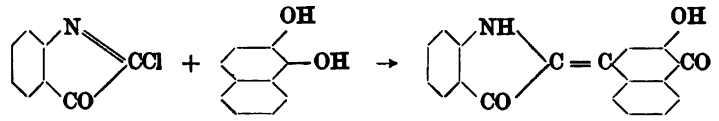
Schließlich hat sich das Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, wie in vielen anderen Fällen, so auch dem Indigo gegenüber als brauchbares Chlorierungsmittel bewährt.

Weitere Erwähnung verdienen die Methylgruppe (CH_3), die Methoxylgruppe (CH_3O), die Äthoxylgruppe (C_2H_5O), die Äthylmerkaptangruppe ($C_2H_5 \cdot S$), die Aminogruppe (statt deren auch die Nitrogruppe eintreten kann, da sie in der Regel bei der Verküpung sich zur Aminogruppe reduziert), die Azetaminogruppe ($CH_3 \cdot CO \cdot NH$) usw. Diese kurzen Andeutungen werden genügen, um erkennen zu lassen, in wie weitgehendem Maße auch durch derartige Substitutionen eine Variation bei der Synthese von Küpenfarbstoffen möglich ist, so daß es heute leicht ist, eine umfangreiche Skala von Farbtönen mit Hilfe der indigoiden Küpenfarbstoffe zu erzielen und auf diese Weise die dem Färber und Drucker zu Gebote stehenden Mittel um wertvolle Produkte zu bereichern.

Der Übersicht über die Küpenfarbstoffe seien einige Bemerkungen über die Nomenklatur vorausgeschickt. Nach dem Vorschlage

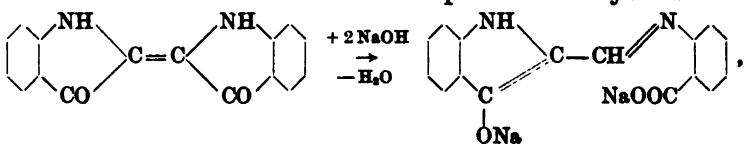
von P. Friedländer bezeichnet man als „indigoide Farbstoffe" diejenigen, welche die Atomgruppierung  enthalten. Der ringförmige Komplex kann sowohl aliphatischer wie aromatischer Natur sein; X und Y können Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff bedeuten. Den einzelnen Farbstoff bezeichnet man in der Weise, daß man die sauerstoffärmere Muttersubstanz zugrunde legt. Danach wäre Indigo mit der Benennung „Bisindolindigo" zu belegen. Um gleichzeitig anzudeuten, daß die beiden Indolkerne durch den Kohlenstoff in 2-Stellung verknüpft sind, bezeichnet man ihn genauer als 2, 2-Bisindolindigo. In analoger Weise ergeben sich für das Thioindigorot (siehe oben), den Thioindigoscharlach R (siehe oben) und 2 G (siehe oben), das Indirubin die Bezeichnungen: 2, 2-Bisthionaphthenindigo, 3-Indol-2 Thionaphthenindigo, 2-Thionaphthen-Azenaphthenindigo, 2, 3-Bisindolindigo usw.

Nach dem p, p-ständigen Zweikernchinon Coerulignon (siehe oben) werden die entsprechenden Farbstoffe als Lignone bezeichnet, das Coerulignon selbst demnach als Bis-3, 5-Dimethoxybenzollignon, in entsprechender Weise der Farbstoff aus Isatinchlorid + 1, 2-Dioxynaphthalin als 2-Indol-3-Oxy-1-Naphthalinindolignon, weil er teils nach dem Typus eines indigoiden, teils eines Lignonfarbstoffes gebaut ist (1), also einem, nach Friedländers Vorschlag, als Indolignon zu benennenden Mischtypus angehört.

(1) 

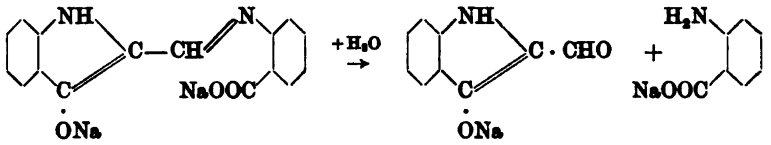
Wie schon oben angedeutet (siehe S. 451), stehen die Lignone und Indolignone hinsichtlich ihrer technischen Bedeutung weit zurück hinter den indigoiden Farbstoffen, was ihrer mangelnden Echtheit zuzuschreiben ist.

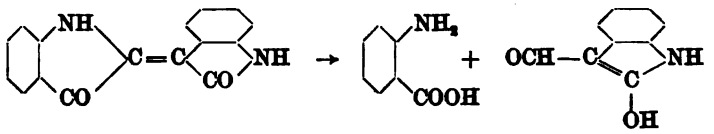
Ein eigenartiger Fehler, von dem aber auch die indigoiden Farbstoffe nicht ganz frei sind, ist die mehr oder minder weitgehende Alkaliempfindlichkeit vieler Küpenfarbstoffe, die vielfach sogar bei den Färbungen sich in einem solchen Maße bemerkbar macht, daß sie die technische Verwendbarkeit der betreffenden Farbstoffe ausschließt. Nach Friedländer verläuft die Einwirkung von (alkoholischem) Kali auf Indigo, der auf der Faser unter normalen Bedingungen vollkommen beständig ist, in der Weise, daß sich entweder das Molekül nur unvollkommen aufspaltet zur Chrysanilsäure:

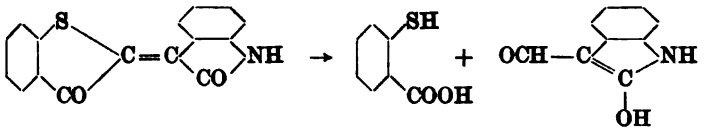


Dinatriumsalz der Chrysanilsäure

oder durch weitergehende Spaltung in zwei Teile zerfällt, in Anthranilsäure und Indoxyl-2-Aldehyd (1). In analoger Weise zerfällt Indirubin in Anthranilsäure und Oxindol-3-Aldehyd (2) oder Thioindigoscharlach R in Thiosalizylsäure und Oxindol-3-Aldehyd (3).

(1) 

(2) 

(3) 

Aus der folgenden Übersicht über die technisch wichtigeren Küpenfarbstoffe geht hervor, daß die Indolignone und Lignone bisher keine Anwendung in der Praxis gefunden haben, so daß wir unsere Betrachtung beschränken können, wie schon auf S. 447 angedeutet, auf die indigoiden Farbstoffe und die Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe, zwei große Gruppen von stetig wachsender Bedeutung für die Echtfärberei der Wolle und Baumwolle.

I. Indigoide Küpenfarbstoffe.

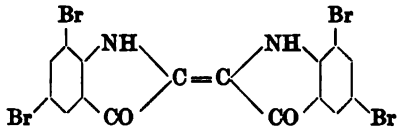
1. Bis-Indolfarbstoffe.

a) Symmetrische Farbstoffe vom Typus des Indigos, der unter den verschiedenen Handelsmarken: Indigo rein BASF[1]) Pulver L, Indigo MLB[2]) Pulver, Indigo rein BASF Teig 20%, Indigo MLB Teig 20%, Indigo BASF S Teig im Handel erscheint. Von beiden Firmen wird, um den Verbrauchern die Arbeit des Verküpens zu ersparen, der Farbstoff auch in mehreren Formen seiner Leukoverbindung, des Indigweiß, auf den Markt gebracht, und zwar angepaßt dem Ort und der Art seiner Verwendung (je nachdem ob für Wolle oder für Baumwolle): Indigo MLB Küpe I 20%, Indigo MLB Küpe II 20%, Indigweiß BASF, Indigoküpe BASF.

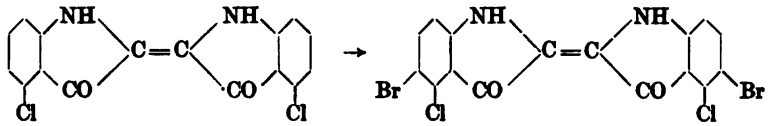
Von den Derivaten des Indigos spielen die Di- und Tetrasulfonsäuren (Indigotine Ia in Pulver oder Indigokarmin D in Teig sowie Indigotine P) keine Rolle; sie ermangeln der wertvollen Echt-

[1]) BASF bedeutet Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
[2]) MLB bedeutet Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. Main.

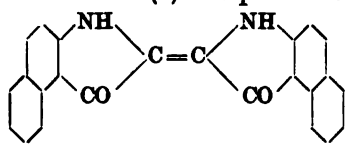
heitseigenschaften, die den Indigo selbst in so hohem Maße auszeichnen. Um so größere technische Wichtigkeit beanspruchen die Halogenderivate (vgl. S. 477). Der Monobrom-Indigo (Brom in 5-Stellung) trägt die Bezeichnung Indigo MLB/R oder Indigo rein BASF/R, eine wechselnde Mischung aus 5-Mono- und 5, 5′-Dibrom-Indigo wird durch die Marken RR oder RB und RBN unterschieden. Im reinen Zustande ist dieser dibromierte Farbstoff ganz erheblich blauer als das isomere Erzeugnis der Purpurschnecke (siehe S. 444). Noch mehr ist der Ton nach Blau bzw. Grün verschoben in den Mischungen aus 5, 5′-Di-, 5, 5′, 7-Tri- und 5, 5′, 7, 7′-Tetra-Brom-Derivaten mit den Benennungen: Indigo MLB/2 B, Helindonblau 2 B Teig, Indigo 2 R Ciba u. dgl. Ein ziemlich einheitlicher 5, 5′, 7, 7′-Tetrabromindigo sind das Cibablau 2 B, der Indigo MLB/4 B, der Brillantindigo BASF/4 B, der Indigo KB und der Bromindigo FB in Teig. Er entsteht analog den vorerwähnten Bromderivaten durch direkte Bromierung des Indigos nach den oben (siehe S. 477 f.) erwähnten Methoden, und seine Konstitution entspricht, da das Halogen zunächst in o- und p-Stellung zum Stickstoff eintritt, der Formel:



Treibt man die direkte Bromierung weiter, so tritt Brom in die 4- und 4′-Stellung, und man erhält wechselnde Gemische aus Penta- und Hexa-Brom-Indigo (neben etwaigen Resten von Tetrabromindigo), die als Indigo MLB/5 B oder 6 B, Indigo K 2 B und G oder als Cibablau G wegen ihres grünstichigen Farbentones bei guten Echtheitseigenschaften geschätzt sind. Verschiedene Halogenderivate des Indigos, die entweder Chlor oder gleichzeitig Chlor und Brom enthalten, finden unter dem Namen Brillantindigo BASF (mit den Zusätzen B, 2 B, G, 4 G) wegen ihres lebhaften Tones praktische Anwendung. Die Marke 4 G besitzt angeblich den grünstichigsten Ton; der Farbstoff wird erhalten durch Bromieren von 4, 4′-Dichlorindigo (2) bei niedriger Temperatur.

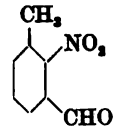
(2) 

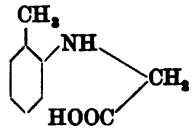
Unterwirft man den Naphthalinindigo (aus dem β-Naphthylglyzin), dessen Konstitution der Formel (3) entspricht und dessen Ton schon

(3) 

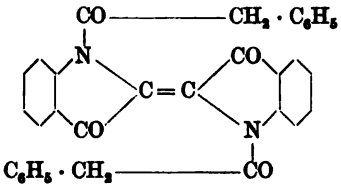
an sich erheblich grüner ist als der des gewöhnlichen Indigos, der Bromierung, so erhält man, indem Brom höchstwahrscheinlich in den unsubstituierten Kern des Naphthalinmoleküls eintritt, ein Dibromderivat, das als Cibagrün G Teig, Helindongrün G Teig und Thioindigogrün G Verwendung findet.

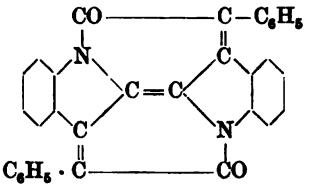
Von den Homologen des Indigos ist hier das 7, 7'-Dimethylderivat anzuführen, der Indigo MLB/T oder Indigo rein BASF/G, der früher schon aus dem o-Nitro-m-Toluylaldehyd (1) erhalten worden war, bequemer aber aus dem o-Tolylglyzin (2) nach dem Natriumamidverfahren dargestellt werden kann. Er unterscheidet sich vorteilhaft durch seinen etwas grüneren Ton und bessere Chlorechtheit vom gewöhnlichen Indigo.

(1) 

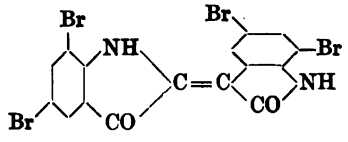
(2) 

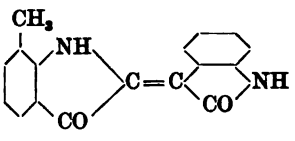
Schließlich seien von symmetrischen Bisindolderivaten das Indigogelb G erwähnt, das aus dem Indigogelb 3 G (siehe S. 470) durch Bromieren entsteht, und ferner noch ein eigenartiger Farbstoff, der zwar nach einem ähnlichen Verfahren wie Indigogelb 3 G erhalten wird, aber doch in seiner Konstitution erheblich abweicht; man gewinnt ihn durch die Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf Indigo. Hierbei geht in sekundärer Reaktion das ursprüngliche N-Azylderivat (3) in ein Kondensationsprodukt (4) von neuartigem Typus über, das zwar nicht mehr als Küpen-, sondern als Pigment- und Albuminfarbstoff von Interesse zu sein scheint. Ein Vertreter dieser neuen Gruppe ist das Lackrot Ciba B.

(3) 

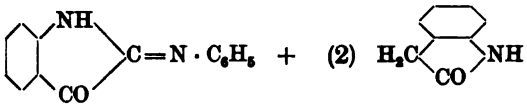
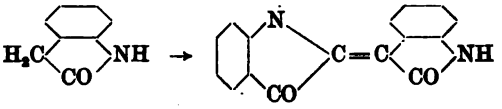
(4) 

b) Unsymmetrische Farbstoffe vom Typus des Indigorot sind das Ciba-Heliotrop B (5) und das Helindonviolett D, von denen ersteres durch Bromieren des Indigorots und letzteres auf analogem Wege aus dem 7-Methyl-Indigorot (6) erhalten wird. Auch durch Kondensation des leicht zugänglichen Dibrom-Isatins mit Indoxyl und

(5) 

(6) 

seinen Derivaten lassen sich bromierte Farbstoffe des unsymmetrischen Typus darstellen. Doch scheitert eine weitergehende Anwendung dieser Synthese an dem Umstande, daß die Indoxylderivate, wegen ihrer großen Neigung sich zu oxydieren, nicht sehr bequem zu handhaben sind. Auch von der anderen Möglichkeit, zum Indigorot zu gelangen, nämlich durch Kondensation von Oxindol (2) mit α-Isatinanilid (1)

(1)  + (2) 

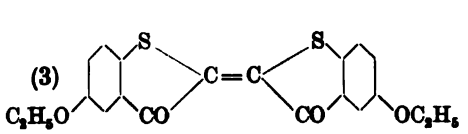
läßt sich, solange Oxindol nicht leichter zugänglich ist, nur in sehr beschränktem Maße Gebrauch machen. Es dürften deshalb die Farbstoffe dieser Untergruppe b technisch zunächst nur eine sehr bescheidene Rolle spielen.

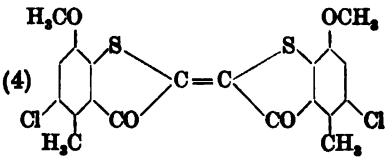
2. Bisthionaphthenfarbstoffe.

a) Symmetrische Farbstoffe vom Typus des Thioindigorots B. In dieser Untergruppe besitzen die einfachen Halogenabkömmlinge bei weitem nicht die Bedeutung, wie sie z. B. den chlorierten und bromierten Indigoabkömmlingen zukommt. Ein 6, 6'-Dichlorderivat des Thioindigorot B ist das Thioindigorot BG oder Cibarot B, während das 5, 5'-Dibromderivat die Bezeichnung Cibabordeaux B führt. Ein 5, 5'-Dimethyl-6, 6'-Dichlorabkömmling ist das durch gute Echtheitseigenschaften ausgezeichnete Helindonrot 3 B oder Thioindigorot 3 B, während das an Stelle von Chlor 2 Atome Brom enthaltende Analogon als Helindonrosa oder Thioindigorosa im Handel erscheint.

Von ganz anderem Charakter sind die amidierten Thioindigofarbstoffe, von denen genannt seien das Helindonorange D, ein bromierter 6, 6'-Diamino-Bisthionaphthenindigo, und das Helindongrau oder Thioindigograu, bei dem die beiden Aminogruppen in den Stellungen 7 und 7' stehen. Durch die Aminogruppen findet also eine sehr erhebliche Verschiebung des Farbentones statt, wobei es, entsprechend den Angaben auf S. 477, einen merklichen Unterschied ausmacht, ob die Substitution in der 6- oder in der 7-Stellung erfolgt.

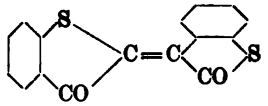
Farbstoffe von großem Werte sind diejenigen, die Alkoxygruppen enthalten; hierher gehören das Helindonorange R oder Thioindigoorange R (3), ferner der Helindonechtscharlach R, ein Bromderivat des letzteren, und schließlich das Helindonviolett 2 B oder Thioindigoviolett 2 B (4), das außer Halogen noch Methyl- und Methoxygruppen enthält. Etwas abweichend von diesen Farbstoffen

(3) 

(4) 

verhält sich das Diäthylmerkapto-Thioindigorot, das durch den Gehalt an 2 $C_2H_5 \cdot S$-Gruppen gekennzeichnet ist und zwar einen schönen Ton, aber keine sonderliche Lichtechtheit besitzt. Es führt die Bezeichnung Helindonscharlach S oder Thioindigoscharlach S.

b) Die unsymmetrischen Bisthionaphthenfarbstoffe, entsprechend etwa der Formel (1), haben im Hinblick auf die Kosten ihrer Herstellung

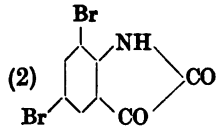
(1) 

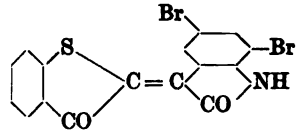
und ihre wenig befriedigenden Echtheitseigenschaften, soweit die bisher dargestellten Vertreter dieser Untergruppe in Betracht kommen, irgendwelche Bedeutung nicht erlangt.

3. Gemischte Indol-Thionaphthenfarbstoffe.

a) Symmetrische Farbstoffe. Der einfachste Vertreter dieser Untergruppe entsteht entweder, wie auf S. 475 angegeben, aus Isatin-α-Anilid und Oxythionaphthen oder (weniger zweckmäßig) aus dem sog. α-Dibrom-3-Keto-Dihydrothionaphthen und Indoxyl. Durch Bromieren des hierbei entstehenden 2-Thionaphthen-2-Indolindigos (Cibaviolett A) erhält man, je nach den besonderen Bedingungen, das Cibaviolett R, B und 3 B oder Thioindigoviolett K. Ein Monobromderivat ist das Cibagrau, das Baumwolle zunächst blau anfärbt, aber durch Nachbehandlung mit heißer Seifen- oder Sodalösung ein echtes Grau liefert. Führt man außer Brom noch eine Aminogruppe in das Molekül des ursprünglichen Farbstoffes ein (und zwar in die 6-Stellung), so geht der Ton von Blau nach Braun über. Man erhält das Helindonbraun 5 R Teig oder Thioindigobraun 3 R, indem man das 6-Amino-3-Oxythionaphthen mit Isatin-α-Anilid kondensiert und nachträglich (in Nitrobenzollösung) bromiert.

b) Unsymmetrische Thionaphthenindolindigofarbstoffe. Als Typus hat der Thioindigoscharlach R zu gelten (siehe S. 452), dessen Dibromabkömmling (3) in analoger Weise aus Dibromisatin (2)

(2) 

(3) 

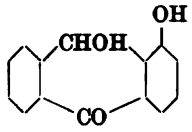
und 3-Oxythionaphthen erhalten wird und unter der Bezeichnung Thioindigoscharlach G oder Cibarot G Verwendung findet. In die gleiche Untergruppe gehört ferner ein Farbstoff, Helindonbraun G oder Thioindigobraun G, der ebenso wie die obenerwähnte Marke 5 R ein amidiertes Bromderivat der Stammsubstanz, des 2-Thionaphthen-3-Indolindigos, darstellt.

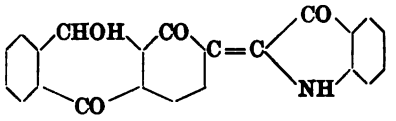
4. Indolnaphthalin- (Anthrazen- usw.) Indigofarbstoffe.

Diese Gruppe weist einige sehr bemerkenswerte Vertreter auf, die gleichfalls, soweit sie technisch brauchbar sind, sämtlich indigoid

konstituiert sind, während die isomeren Indolignone (siehe S. 479) sich als unbrauchbar erwiesen haben.

Durch Kondensation von Isatin-α-Anilid mit 4-Brom-α-Naphthol oder durch nachträgliche Bromierung des 2-Naphthalin-2-Indolindigos erhält man einen, im Gegensatz zum unbromierten Produkt, echten blauen Küpenfarbstoff, den Alizarinindigo 3 R. Aus Dibrom-Isatin-α-Anilid und α-Anthrol erhält man die Marke G, die ebenso wie die Marke 3 R durch Chlorechtheit ihrer Färbungen ausgezeichnet ist; bei Indigo selbst läßt diese bekanntlich zu wünschen übrig. Ein Küpenfarbstoff ganz eigener Art (2) entsteht bei der Kondensation von Isatin-α-Anilid mit Oxyanthranol (1). Ob in diesem, Helindonblau 3 GN

(1) 

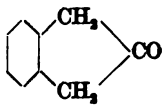
(2) 

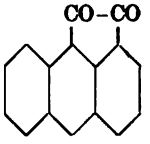
oder Thioindigoblau 2 G genannten Produkt eine nachträgliche Oxydation der Gruppe CHOH zu CO stattfindet, so daß ein wirklicher Anthrachinonrest in ihm anzunehmen ist, wurde bisher noch nicht festgestellt, dürfte aber wahrscheinlich sein.

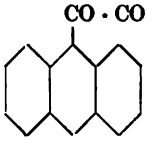
Schließlich sei bemerkt, daß mit α-Isatinanilid, dem α-Naphthol und α-Anthrol analog, das β-Indanon (3) reagiert.

5. Thionaphthen-Inden-(Naphthalin-, Azenaphthen-) Indigofarbstoffe.

Für sie trifft das gleiche zu wie für die entsprechenden Indolabkömmlinge: nur die Farbstoffe indigoider Konfiguration besitzen die für eine technische Verwendung genügende Echtheit, einige von

(3) 

(4) 

(5) 

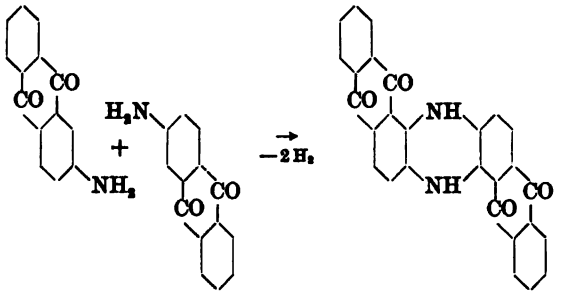
ihnen sind durch hervorragende Schönheit des Tones ausgezeichnet. Dies gilt von dem Thioindigoscharlach 2 G (= Cibascharlach G oder Helindonechtscharlach C, siehe S. 452) und seinen Abkömmlingen, dem Cibarot R (Bromderivat) und dem Cibaorange G (Aminoderivat). In analoger Weise wie das Azenaphthenchinon reagiert das Azeanthrenchinon (4), das von C. Liebermann aus Anthrazen und Oxalylchlorid erhalten wurde, wobei als Zwischenprodukt wahrscheinlich das Säurechlorid der Formel (5) entsteht.

II. Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe.

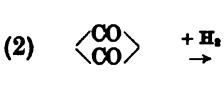
1. Indanthren und seine Abkömmlinge.

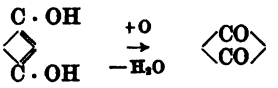
Der älteste und wichtigste Farbstoff dieser Untergruppe, das Indanthrenblau R, wurde von Bohn erhalten durch Verschmelzen von

β-Amino-Anthrachinon mit Ätzkali (1). Es stellt, wie aus der Konstitutionsformel ersichtlich, ein Anthrachinon-Hydroazin dar, in dem die beiden NH-Gruppen die Rolle der Auxochrome spielen. Das entsprechende Azin geht durch freiwillige Reduktion leicht wieder

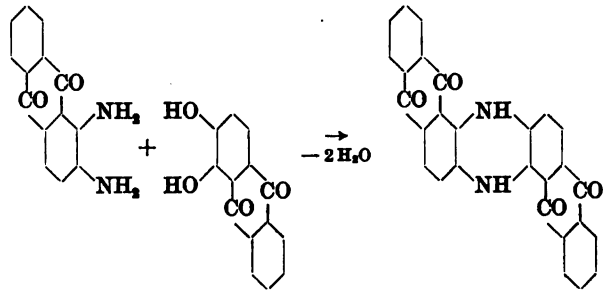
(1) 

in das Hydroazin über, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Azinen, bei denen die hydrierte Stufe die weniger beständige ist. Die Verwendbarkeit des Indanthrens und der übrigen Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe, die fast ausnahmslos in Wasser unlöslich sind, für die Zwecke der Färberei und Druckerei beruht auf ihrer Fähigkeit, unter der Einwirkung von Reduktionsmitteln (Hydrosulfiten) in die entsprechenden Anthrahydrochinonderivate überzugehen (2), die einerseits in Form der Alkalisalze genügende Wasserlöslichkeit und andererseits, ganz analog dem Indigweiß-Natrium, ausreichende Verwandtschaft zur Textilfaser besitzen. Nachdem der reduzierte Farbstoff von dieser aufgenomme ist, geht er durch Reoxydation an der Luft wieder in die wasserunlösliche Chinonstufe über (3).

(2) 

(3) 

Indanthrenblau R läßt sich, durch einen reinen Kondensationsprozeß, auch aus 1-Brom-2-Amino- oder 2-Brom-1-Aminoanthrachinon darstellen, ferner aus α-Aminoanthrachinon, sowie aus 1, 2-Diaminoanthrachinon und Alizarin (4) und schließlich auch aus o-Nitro-α, β-Dianthrachinonylamin.

(4) 

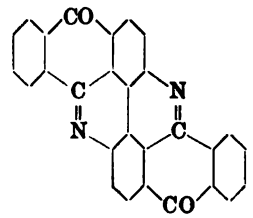
Halogenisierte Indanthrenblauabkömmlinge erhält man entweder durch Anwendung halogenisierter Ausgangskomponenten (z. B. 1, 3-Dibrom-2-Aminoanthrachinon) oder durch nachträgliche Halogenisierung. Derartige Farbstoffe sind das Indanthrenblau CE (Monochlor?), CD und GCD (Dichlor), GC (Dibrom?), C (Mischung aus Di- und Tribrom?) und Algolblau CF. Benutzt man als Ausgangsmaterial das 1-Amino-2-Brom-4-Oxyanthrachinon, so erhält man ein 4, 4'-Dioxyindanthrenblau, das Algolblau 3 G. Ein N-Dimethylindanthrenblau, das Algolblau K, entsteht auf dem üblichen Wege aus dem 1-Methylamino-2-Bromanthrachinon. Ein Dibromdiaminoindanthren (aus 1, 4-Diamino-2, 3-Dibromanthrachinon) ist das Algolgrün B. Im Ton erheblich abweichend von dieser Diaminoverbindung ist das Indanthrengrau B (früher Melanthren), in dem die Aminogruppen sich nicht in dem mit den Azinring verbundenen Kern befinden, sondern wahrscheinlich in den Stellungen 5 und 8 bzw. 5' und 8', da der Farbstoff aus 1,5- und 1, 8-Diaminoanthrachinon in der Indanthrenschmelze dargestellt wird. Läßt man auf die Diaminoanthrachinone vor der Schmelze Formaldehyd einwirken, so entsteht das Indanthrenmarron R (früher Fuscanthren). Dem Bedürfnis nach einer bequem in der Färberei und Druckerei anwendbaren Form des Farbstoffs ist man, wie beim Indigo (siehe S. 480), so auch beim Indanthrenblau entgegengekommen durch Ausgabe eines alkalilöslichen Hydroproduktes, des Indanthrenblaus RS, in dem der eine der beiden Chinonkerne zum Hydrochinon reduziert ist.

Die übrigen Azine und Hydroazine der Anthrachinonreihe (z. B. aus 1, 2-Diaminoanthrachinonen und o-Diketonen) scheinen gegenüber dem Indanthrenblau und seinen Derivaten von untergeordneter technischer Bedeutung zu sein.

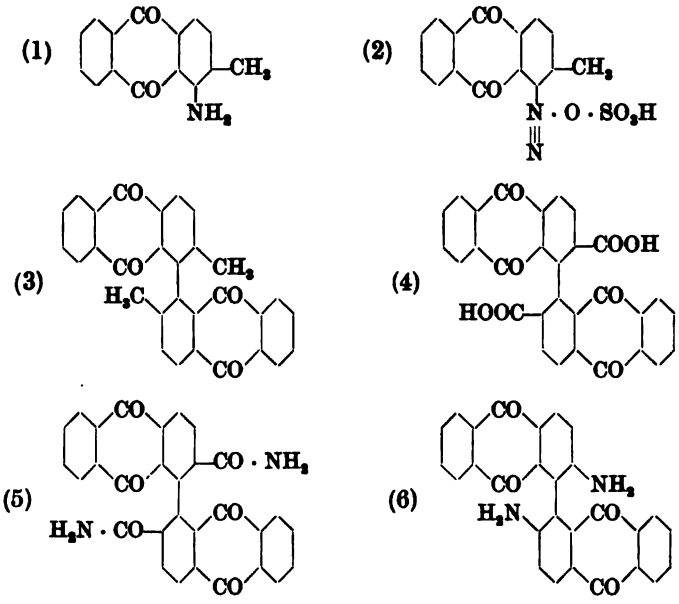
2. Flavanthrenfarbstoffe.

Dagegen ist von hohem Interesse die Tatsache, daß aus β-Aminoanthrachinon in der gleichen Reaktion neben dem Indanthrenblau ein ganz anders konstituierter Farbstoff (1) mit erheblich abweichenden Färbeeigenschaften sich bildet, den man in besserer Ausbeute aus demselben Ausgangsmaterial durch Erhitzen mit Antimonchlorid in Nitrobenzollösung erhält, das Indanthrengelb G (früher Flavanthren). Bei dieser Reaktion, deren Aufklärung wir Scholl verdanken, zeigt sich der Anthrachinonkern von einer ganz neuen Seite, nicht allein insofern als die CO-Gruppen des Chinonringes mit den Aminogruppen

(1)

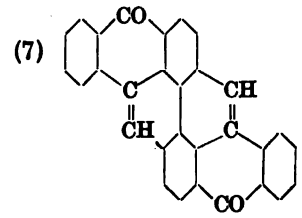


eine azomethinartige Kondensation eingehen, es treten auch die beiden Anthrazenmoleküle in diphenylartige Bindung. Scholl hat das Indanthrengelb, (1) auf S. 487, auf dem durch die Formeln (1—6) angedeuteten Wege erhalten, wobei allerdings die Stufe 6 so unstabil ist, daß sie bei ihrer Entstehung sofort unter Abspaltung von $2\,H_2O$ in den Farbstoff, (1) auf S. 487, übergeht. Verwendet man als Ausgangsmaterial statt des β-Aminoanthrachinons ein 1, 3-Dihalogenderivat desselben, so entsteht ein Dihalogenindanthrengelb.



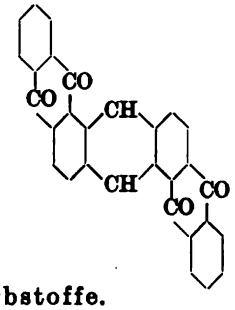
3. Pyranthrenfarbstoffe.

Wird der von Scholl dargestellte Zwischenkörper (3) auf höhere Temperatur erhitzt, so tritt eine Wasserabspaltung ein, und es entsteht ein nur C, H und O enthaltender Küpenfarbstoff, das Indanthrengoldorange G (7), von einer dem Indanthrengelb analogen Konstitution, dessen Chlor- und Bromderivate als Indanthrengoldorange R bzw. Indanthrenscharlach G Verwendung finden. Wie das Indanthrengoldorange dem Indanthrengelb, so entspricht das Anthra-



flavon G (1) dem Indanthrenblau. Es entsteht auch auf ganz analogem Wege wie dieses, aus β-Methylanthrachinon beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf höhere Temperatur (150—170°).

(1)



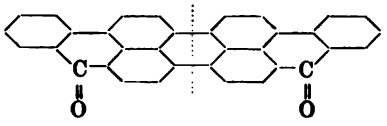
4. Benzanthronfarbstoffe.

Das überraschende Verhalten des β-Amino- und des β-Methylanthrachinons beim Erhitzen auf höhere Temperatur legte nahe, auch das Benzanthron (siehe S. 343) auf sein Verhalten unter ähnlichen Bedingungen zu prüfen. Dies führte zu den wertvollen Farbstoffen der Benzanthrongruppe. Aus Benzanthron (2 Mol.) selbst entsteht das Indanthrendunkelblau BO (früher Violanthren) (2 = 3), dem man eine symmetrische Konstitution zuschreibt.

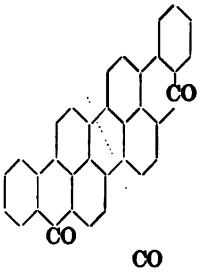
Ein Halogenderivat des letztgenannten Farbstoffes ist das Indanthrenviolett RT, ein Nitroderivat das Indanthrengrün B. Bei der Verküpung dieses Farbstoffes findet wahrscheinlich eine Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe statt, und man erhält bei der Nachbehandlung der grünen Färbungen mit oxydierenden Mitteln echt graue bis schwarze Töne.

Unterwirft man die Halogenderivate des Benzanthrons (Halogen wahrscheinlich im Benzanthronring) der Behandlung mit Ätzalkali, so entsteht ein dem Indanthrendunkelblau isomerer, aber unsymmetrisch gebauter Küpenfarbstoff, das Indanthrenviolett R extra (4 = 5),

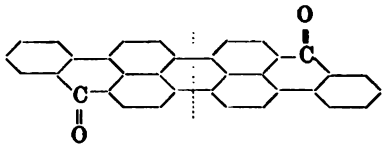
(2)



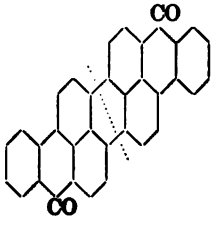
oder (3)



(4)

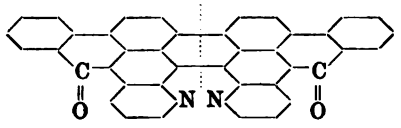
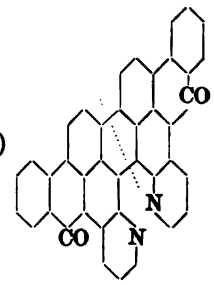


oder (5)



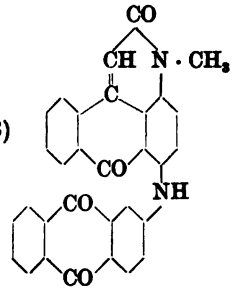
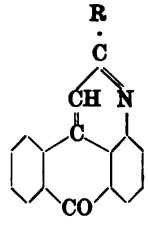
früher Isoviolanthron oder Violanthren R extra genannt. Aus den punktierten Linien in den Formeln 2—5 auf S. 489 ist zu ersehen, in welcher Weise die beiden Benzanthronmoleküle zum Farbstoff zusammentreten. Zwei Halogen- (Chlor- und Brom-) Derivate des Indanthrenvioletts R extra sind das Indanthrenviolett 2R extra bzw. B extra.

Ein Abkömmling des Benzanthronchinolins (siehe S. 343) ist das Indanthrendunkelblau BT (früher Zyananthren), welchem eine dem Indanthrendunkelblau BO entsprechende symmetrische Konstitution zugeschrieben wird (1 = 2); ob mit Recht, muß bei der Schwierigkeit der Entscheidung vorläufig dahingestellt bleiben.

(1)  oder (2) 

5. Anthrapyridonfarbstoffe (siehe S. 344).

Einer der wichtigsten Vertreter dieser Untergruppe ist das Algolrot B (3), das erhalten wird durch Kondensation von 4-Brom-N-Methyl-

(3)  (4) 

anthrapyridon mit β-Aminoanthrachinon. Durch Verwendung anderer Komponenten läßt sich auch auf dem Gebiete der Anthrapyridone noch eine große Zahl brauchbarer Farbstoffe gewinnen.

6. Die Anthrapyridinfarbstoffe (4).

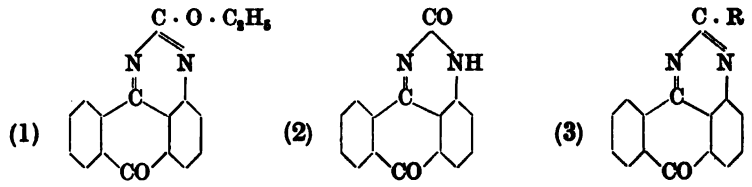
Sie stehen der Gruppe 5 nahe und werden in ähnlicher, leicht ersichtlicher Weise erhalten durch Kondensation von α-Aminoanthrachinonen mit Ketonen der allgemeinen Formel $R \cdot CO \cdot CH_3$.

7. Die Anthrapyrimidone (1 und 2).

Sie entstehen durch Kondensation von α-Aminoanthrachinonen mit Urethanen oder aus α-Halogenanthrachinonen und Harnstoffen.

8. Die Anthrapyrimidine (3).

Sie werden erhalten durch Kondensation von α-Aminoanthrachinonen mit Säureamiden, $R \cdot CO \cdot NH_2$.



9. Die Anthrimidazole (4).

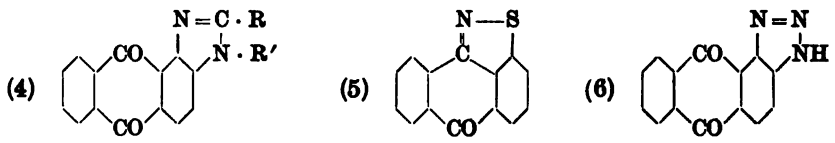
Sie lassen sich gewinnen aus o-Aminoarylidoanthrachinonen durch Kondensation mit Aldehyden oder Carbonsäuren.

10. Die Anthrathiazole (5).

Man erhält sie entweder aus den Merkaptanen mittels Ammoniak und Schwefel oder aus den Rhodaniden mittels Ammoniak allein.

11. Die Anthraazimide (6).

Sie entstehen bei der Einwirkung der Salpetrigen Säure auf o-Diaminoanthrachinone.

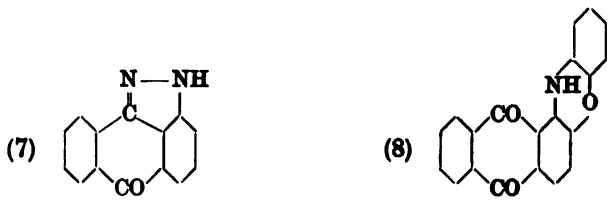


12. Die Anthrapyrazole (7).

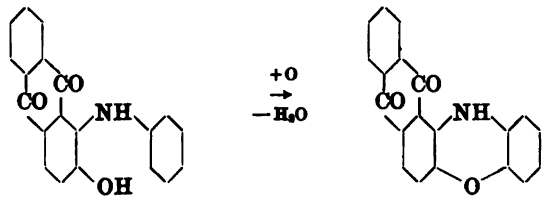
Die α-Hydrazino-Anthrachinone gehen durch Abspaltung von Wasser leicht in die entsprechenden Pyrazole über.

13. Die Anthraoxazine (8).

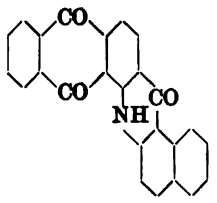
Sie wurden schon vor längerer Zeit dargestellt, gewannen jedoch erst wieder im Zusammenhang mit dem neu erschlossenen Gebiet der Küpenfarbstoffe an Interesse. Die Oxazine der Anthrachinonreihe entstehen in analoger Weise wie die früher erwähnten Oxazine (bzw.

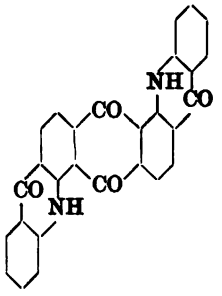


deren Leukoverbindungen) durch Oxydation von o-Oxyarylidoanthrachinonen (1).

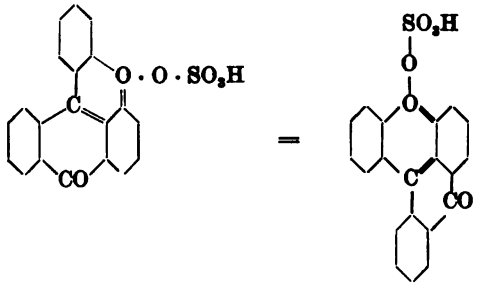
(1) 

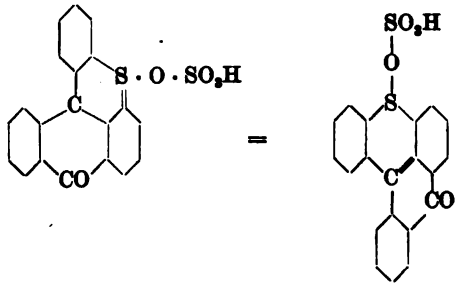
Über Anthra-Akridone, -Xanthone und -Thioxanthone siehe S. 344. Zwei Anthraakridonfarbstoffe sind das Indanthrenrot BN extra (2) und das Indanthrenviolett RN extra (3).

(2) 

(3) 

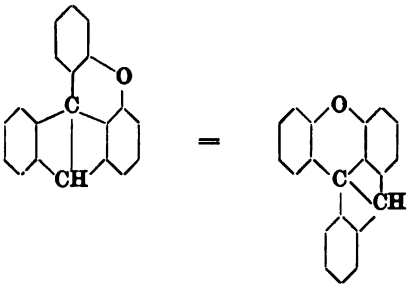
14. Den Xanthonen und Thioxanthonen stehen die Coeroxoniumund Coerthioniumverbindungen (4 und 5) nahe. Die Verwandt-

(4) 

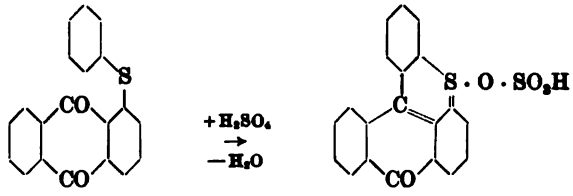
(5) 

schaft dieser Farbstofftypen mit dem Coerulein (siehe S. 304) ist aus den angeführten Formeln für die Sulfate leicht zu erkennen. Diesen wie jenen liegt als Muttersubstanz das Coeroxen (1) zugrunde, bzw. das S-haltige Analogon. Die Synthese der neuen Verbindungen erfolgt in sehr einfacher Weise unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel (H_2SO_4) aus den α-Aryl-Äthern oder -Thioäthern (2).

(1)



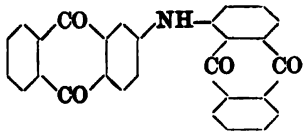
(2)



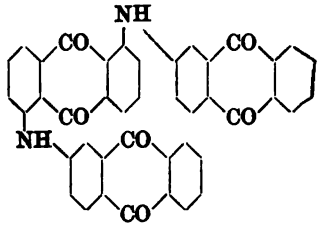
15. Eine der technisch wichtigsten Untergruppen wird gebildet durch die Dianthrachinonylamine und die Dianthrachinonyldiaminoanthrachinone, die sog. Di- und Trianthrimide, deren Konstitution den allgemeinen Formeln R · NH · R′ bzw. R · NH · R′ · NH · R″ entspricht, wobei R, R′ und R″ Anthrachinonreste bedeuten. Viele der oben unter 5—14 genannten Typen erlangen ihre eigentliche Bedeutung als Küpenfarbstoffe erst durch Verschmelzung mit dem Anthrimidtypus. Als Beispiel sei angeführt das Algolrot B (siehe oben unter 5, Anthrapyridonfarbstoffe, S. 490). Dieses ist gleichzeitig Anthrapyridon und Anthrimid; erst durch die Vereinigung beider Typen, die Hand in Hand geht mit einer erheblichen Vergrößerung des Moleküls, gelangt man zu einem brauchbaren Farbstoff mit guten Echtheitseigenschaften. Hierzu sei bemerkt, daß in den technisch wertvollen Di- und Trianthrimiden fast durchgehends insofern eine Asymmetrie herrscht, als am nämlichen N-Atom nicht zwei gleiche, sondern zwei verschiedene Anthrachinonreste hängen, und zwar ein α- neben einem β-Anthrachinonylrest, nicht aber zwei α- oder zwei β-Reste. Die gleiche Anordnung weist übrigens auch das Indanthrenblau auf (siehe S. 486), mit dem die Dianthrimide ja nahe verwandt sind.

Ein α,β-Dianthrachinonylamin, der einfachste Vertreter dieser Untergruppe, ist das Algolorange R (1). Ein Trianthrimid, das sich vom 1, 5-Diaminoanthrachinon ableitet, also nach dem oben Gesagten ein Di-β-Anthrachinonyl-1, 5-Diaminoanthrachinon, ist das Indanthrenbordeaux B (2); ein isomeres Derivat des 2, 6-Diaminoanthrachinons, also ein Di-α-Anthrachinonyl-2, 6-Diaminoanthrachinon,

(1)



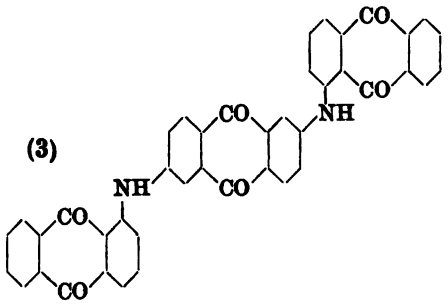
(2)



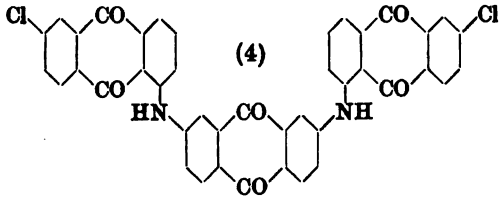
das Indanthrenrot G (3); ein 6', 6''-Dichlorderivat des isomeren Di-α-Anthrachinonyl-2, 7-Diaminoanthrachinons, des Indanthrenrots R, ist das Indanthrenbordeaux B extra (4), während schließlich das Algolbordeaux 3 B ein 4', 4''-Dimethoxy-Indanthrenbordeaux B darstellt.

Über die Synthese dieser Farbstoffe siehe Näheres S. 341f.

(3)

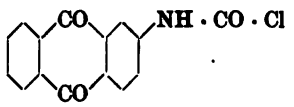


(4)



16. Von gleicher technischer Bedeutung wie die Farbstoffe der letzterwähnten Untergruppe sind die Anthrachinonderivate der allgemeinen Formel R · NH · Azyl oder Azyl · NH · R · NH · Azyl, d. h. die Azylaminoanthrachinone und die Diazyldiaminoanthrachinone und ihre Substitutionsprodukte. Die Änderung, welche die Amino- und Diaminoanthrachinone durch Azylierung erfahren hinsichtlich ihrer färberischen Eigenschaften, ist höchst überraschend und äußert sich vor allem in

einer Zunahme der Affinität ihrer Reduktionsprodukte gegenüber der Textilfaser. Als einfachster Vertreter dieses Typus ist das Benzoyl-α-Aminoanthrachinon, das Algolgelb WG, anzusehen; ein Hydroxylderivat dieses Farbstoffes (OH-Gruppe in 4-Stellung) ist das Algolrosa R; eine Methoxylgruppe in 4-Stellung enthält der Algolscharlach G. Kondensationsprodukte von Monoaminoanthrachinonen (2 Mol.) mit zweibasischen Säuren sind Helindongelb 3 GN, ein Di-β-Anthrachinonylharnstoff, und Algolgelb 3 G, ein Di-α- oder β-Anthrachinonylbernsteinsäureamid. Auffällig ist die Beständigkeit des β-Anthrachinonylharnstoffchlorids, des Helindonorange GRN (1), bei der Verküpung; der Farbstoff scheint nicht nur waschecht, sondern sogar bäuchecht zu sein.

(1) 

Abkömmlinge von Diaminoanthrachinonen sind das Algolrot 5 G, ein Dibenzoyl-1, 4-Diaminoanthrachinon und dessen Hydroxylderivat (OH-Gruppe in 8-Stellung), das Algolrot R extra, ferner das Algolgelb R, ein Dibenzoyl-1, 5-Diaminoanthrachinon, das deutlich den starken Einfluß der Stellung bei Isomeren erkennen läßt (vgl. auch das Anthrachinonviolett — ein 1, 5-Derivat — mit dem Alizarincyaningrün — einem isomeren 1, 4-Derivat, S. 340). Angeblich stehen das Algolbrillantviolett R und 2 B, als azylierte Diaminoanthrarufine, in nächster Beziehung zum Algolgelb R, so daß danach die OH-Gruppen in 4- und 8-Stellung einen stark nach Blau verschiebenden Einfluß ausüben würden, wie dies auch beim Algolviolett B, einem 4, 5, 8-trihydroxylierten Algolgelb WG, der Fall ist.

Auffällig ist, daß die mehrfach hydroxylierten Farbstoffe nicht eine starke Einbuße an ihrer Waschechtheit erleiden sollten. Im Gegensatz zum Algolviolett B ist im 2, 4-diamidierten Algolgelb WG der Ton nur nach Orange verschoben; der Farbstoff stellt das Algolbrillantorange FR vor.

Verwandt mit den Azylaminoanthrachinonen sind diejenigen Farbstoffe, die bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf azetylierte Mono- und Diaminoanthrachinone bzw. auf Gemische dieser Verbindungen entstehen, wie z. B. das Indanthrenorange RT (aus 1 Mol. Acetyl-β-Aminoanthrachinon und 1 Mol. Diazetyl-1, 6- (oder 1, 7-) Diaminoanthrachinon) und das Indanthrenkupfer R, das als erste Komponente, statt des β-, das α-Azetylaminoanthrachinon enthält.

Eine weitere Variationsmöglichkeit bei der Synthese von Küpenfarbstoffen, die 2 Mol. Aminoanthrachinon aufweisen, besteht darin, daß man statt eines Moleküls Anthrachinon oder eines Moleküls einer zweibasischen Säure (siehe oben) andere aliphatische oder aromatische Reste (z. B. $—CH_2 \cdot CH_2—$ oder $—C_6H_4—$ oder $—C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4—$ u. dgl.) zwischenschiebt.

17. Küpenfärbende Schwefelfarbstoffe der Anthrachinonreihe.

Der Gedanke, die empirischen Methoden der sog. Schwefelschmelze auf die Anthrachinonderivate zu übertragen, lag nahe (vgl. auch das ältere Säurealizaringrün G, S. 338) und ist auch in verschiedener Weise zur Durchführung gelangt. Über die Konstitution der hierbei entstehenden Farbstoffe ist begreiflicherweise nichts bekannt. Überraschend ist, daß sogar Anthrazen bei der Schwefelung unter geeigneten Bedingungen einen brauchbaren Küpenfarbstoff, das Indanthrenoliv G, liefert; aus β-Methylanthrachinon erhält man das Cibanonorange R, aus Methylbenzanthron, je nach den Bedingungen, das Cibanonblau 3 G oder das Cibanonschwarz B. Ein stickstoffhaltiger Schwefelfarbstoff dieser Reihe ist das Cibanongelb R aus Nitro- oder Amino-2-Methylanthrachinon.

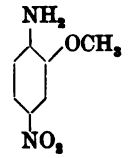
Die im vorstehenden gegebene Übersicht dürfte genügen, um erkennen zu lassen, wie außerordentlich groß die Mannigfaltigkeit auf dem Gebiete der Anthrazen- bzw. Anthrachinonküpenfarbstoffe ist, zumal wenn man bedenkt, daß durch Kombination von zwei und mehr der eben aufgeführten Typen die Zahl der theoretisch denkbaren Möglichkeiten sich nahezu ins Unbegrenzte steigern läßt, so daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie am ausgeprägtesten in der Klasse der Azofarbstoffe sich entwickelt haben, wobei allerdings nicht zu vergessen ist, daß hinsichtlich der technischen Brauchbarkeit eine Auslese stattfindet, die nur eine sehr beschränkte Zahl zur praktischen Verwendung gelangen läßt.

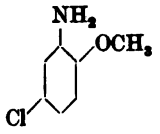
n) Farbstoffe, die auf der Faser erzeugt werden.

Die in diesem Abschnitt zu besprechenden Farbstoffe sind nicht, wie die in den Klassen am besprochenen Farbstoffe, durch ihre besondere chemische Konstitution, d. h. durch einen eigenartigen (etwa durch das spezifische Chromogen bedingten) Typus gekennzeichnet, wie z. B. die Azo-, die Azin- oder die Triphenylmethanfarbstoffe, sondern für sie ist lediglich bestimmend die Art, wie sie erzeugt werden, oder genauer ausgedrückt die Umstände, unter denen die Synthese vor sich geht. Infolgedessen finden wir unter den hier anzuführenden Farbstoffen Vertreter der verschiedensten Klassen. Allerdings sind der praktischen Anwendung gewisse Schranken gezogen, wie dies ausdrücklich schon auf S. 276f. betont wurde. Es ist auch bereits bei der Schilderung der Farbstoffsynthesen des öfteren auf die Möglichkeit, einzelne durch besonders glatten Verlauf ausgezeichnete Reaktionen auf der Textilfaser vor sich gehen zu lassen, hingewiesen worden (siehe S. 374, 381, 421, 430, 459 usw.).

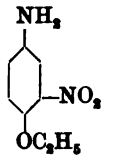
Bei weitem die größte Bedeutung hat die Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser für die Klasse der Azofarben. Es bietet sich hier dem erfinderischen Schaffen eine solche Fülle von neuen Anwendungsformen, daß die ohnehin schon große Zahl der in der Färberei- und Druckereipraxis gehandhabten Verfahren noch stetig Zuwachs erfährt.

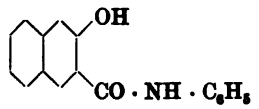
Von einfacheren Entwicklungen seien außer dem früher (siehe S. 382) schon genannten Pararot (aus p-Nitranilin und β-Naphthol) noch die folgenden genannt: das α-Naphthylaminbordeaux aus α-Naphthylamin und β-Naphthol und das Naphtholrosa, bei dem das p-Nitro-o-Anisidin (1) als Diazokomponente dient; das Chloranisidin P = Chlor-o-Anisidin (2) liefert ein Scharlach, das m-Nitro-p-Phenetidin (3) ein Orange, das p-Nitranilin-diazo-o-Toluidin ein Rotbraun, das m-Aminoazotoluol ein Granat, p-Diamino-Diphenylamin und -Dimethylkarbazol ein Schwarz, Dianisidin ein Blau usw.

(1) 

(2) 

In neuerer Zeit wurde bei verschiedenen Entwicklungen das sonst übliche β-Naphthol durch andere Azokomponenten ersetzt, z. B. durch das Phenylmethylpyrazolon (siehe S. 393), durch eine Mischung von 1, 6- und 1, 7-Aminonaphthol und in neuerer Zeit durch das β-Oxynaphthoelsäureanilid (4), das sog. β-Naphthol S. Die mit letzterem erhältlichen Färbungen sollen durch besonders wertvolle Eigenschaften ausgezeichnet sein.

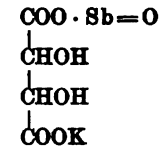
(3) 

(4) 

Die Grundsätze, nach denen die Entwicklung dieser Farbstoffe erfolgt, sind bereits an anderer Stelle erörtert worden. Die Mannigfaltigkeit liegt hierbei mehr in der Auswahl der Komponenten als im Verfahren selbst. Es sei denn, daß man z. B. unterscheidet, ob die Faser zunächst mit der Azokomponente gefärbt oder geklotzt und mittels der Diazokomponente (etwa mittels diazotierten p-Nitranilins) entwickelt wird, oder ob umgekehrt die primäre Färbung der Diazokomponente zu verdanken ist (siehe z. B. Diaminschwarz RO, S. 365 und 380f.) und die Entwicklung durch Kombination mit einer Azokomponente (β-Naphthol oder m-Phenylendiamin u. dgl.) erfolgt. Daß diese Methode vor allem für Baumwolle, in erheblich geringerem Umfange für Wolle und Seide, in Betracht kommt, liegt weniger in der Natur der chemischen Vorgänge als vielmehr in praktischen Bedürfnissen begründet. Wenn man von den Küpenfarbstoffen sowie von denjenigen Beizenfarbstoffen absieht, für deren Befestigung Metalloxyde in Betracht kommen, so lassen sich Baumwollfarbstoffe durch den gewöhnlichen Färbeprozeß in der Regel nicht mit genügender Echtheit (insbesondere gegen Wasser und Wäsche) auf der Faser befestigen. Dazu ist auch nicht imstande

die auf der Faser sich abspielende Erzeugung von Farblacken mittels Tannin oder Gerbsäure, über die hier kurz das Folgende eingeflochten sei: Die Gerbsäure bildet zwar mit den Farbbasen der sog. basischen Farbstoffe schwer oder nichtlösliche lackartige Verbindungen, die in der Baumwollfärberei schon seit Jahrzehnten, nämlich seit den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts, eine gewichtige Rolle spielen. Die aus Gerbsäure allein entstehenden Färbungen genügen aber selbst mäßigen Anforderungen an die Echtheit nicht. Um eine einigermaßen, wenn auch nicht absolut echte Färbung zu erzielen, bedient man sich neben der Gerbsäure noch der Antimonsalze. Man behandelt demgemäß die Baumwollfaser mit Gerbsäure und darauf mit einem Antimonsalz, z. B. mit Brechweinstein, dem Kalium-Antimonyltartarat (1), oder mit

(1)



Antimonlaktaten und -oxalaten, sowie mit anorganischen Doppelsalzen des Antimons, wie z. B. Antimon-Natriumfluorid oder Antimonfluorid-Ammoniumsulfat u. dgl. Es entsteht hierbei offenbar ein Antimontannat, das beim Färben mit der Farbstoffbase eine Tripelverbindung, eben den gewünschten Farbstofflack, erzeugt. Man bezeichnet die mit Tannin und einem Antimonsalz behandelte Baumwolle als „tannierte Baumwolle". Das Tannieren in diesem Zusammenhang schließt also das Nachbehandeln mit einem Antimonsalz in der Regel in sich.

Die mangelnde Echtheit der basischen Farbstoffe auf tannierter Baumwolle beruht nur auf der Zersetzlichkeit dieser unechten Lacke, wodurch die Farbstoffe in löslicher Form in Freiheit gesetzt werden. Demgegenüber geht man, bei der Entwicklung irgendwelcher Färbungen auf der Faser, darauf aus, absolut wasserunlösliche Produkte auf synthetischem Wege herzustellen (vgl. S. 277 u. 380).

Hierbei ist man, so bequem und leicht anwendbar gerade die Azofarbstoffkupplung sich auch gestaltet, durchaus nicht auf diese Methode beschränkt, sondern auch in mehreren anderen Farbstoffklassen genügen die mit den Hilfsmitteln der Praxis erzielbaren Ergebnisse den auf S. 276 genannten Bedingungen.

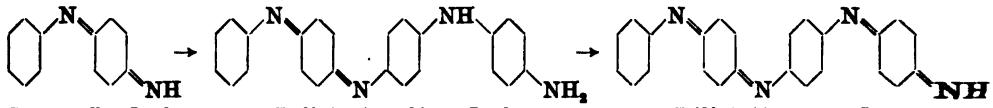
Den Azinen nahe steht eine Gruppe von Farbstoffen, die man in der Regel unter dem Namen Anilinschwarz zusammenfaßt. Das Anilinschwarz ist ein Farbstoff, der technisch wohl ganz ausschließlich auf der Faser erzeugt wird, und zwar kommt auch er vorwiegend für die Pflanzenfaser in Betracht, mitunter für Halbwolle (Mischung aus Wolle und Baumwolle), während seine Bedeutung für reine Wolle sehr gering ist, da zum Schwarzfärben der Wolle, auch wenn es sich um echte Färbungen handelt, geeignetere Farbstoffe zur Verfügung stehen. Wenn auch die Bedeutung des Anilinschwarz für Baumwolle eine ge-

wisse Beeinträchtigung erfahren hat durch die bequemer zu färbenden schwarzen Schwefelfarbstoffe, so ist die Wichtigkeit des Anilinschwarz doch auch gegenwärtig noch eine so große, daß das lebhafte Interesse für die Konstitution dieses Farbstoffes oder richtiger gesagt dieser Farbstoffgruppe auch heute noch durchaus gerechtfertigt erscheint. Um so überraschender könnte es erscheinen, daß sich über die Konstitution des Anilinschwarz mit voller Bestimmtheit auch jetzt noch nichts sagen läßt. Es hängt dies aber zusammen mit den Schwierigkeiten, die sich der Darstellung eines wirklichen Anilinschwarz außerhalb der Faser entgegenstellen, und zwar beruhen diese Schwierigkeiten wiederum auf der Verschiedenheit der Reaktionsbedingungen, welche durch die verschiedenartigen Medien, in denen die Farbstoffbildung vor sich geht, gegeben sind.

Das Anilinschwarz ist durch verhältnismäßig große Beständigkeit gegenüber chemischen Agenzien ausgezeichnet, und diese Tatsache muß vor allem schon die Vermutung an die Hand geben, daß bei der Oxydation des Anilins zum Anilinschwarz solche Endprodukte entstehen, von denen man auf Grund der bisherigen Erfahrungen eine gewisse Beständigkeit erwarten darf. Es liegt nahe anzunehmen, daß bei der Oxydation des Anilins zunächst indaminartige Zwischenprodukte auftreten. Indamine sind aber im Gegensatz zum Anilinschwarz äußerst labile Verbindungen, die insbesondere unter der Einwirkung von Mineralsäuren sehr leicht einer hydrolytischen Spaltung anheimfallen, die mit einer Zerstörung des Farbstoffes gleichbedeutend ist (siehe S. 393f.). Wir haben aber in dem Abschnitte über die Azinfarbstoffe gesehen, wie außerordentlich reaktionsfähig Indamine gegenüber primären aromatischen Aminen sind, und eine wie durchgreifende Veränderung durch die Kondensation der Indamine mit primären Aminen bewirkt wird, wenn diese Kondensation bis zur Azinbildung ablaufen kann. Die Gegenwart von Azinringen verleiht den neuen Kondensationsprodukten eine bemerkenswerte Beständigkeit, und man darf daher annehmen, daß die Widerstandsfähigkeit des Anilinschwarz gleichfalls der in sekundärer Reaktion erfolgenden Azinbildung (aus den primär gebildeten Indaminen) zu verdanken ist. Neuere Untersuchungen von Green erheben diese Vermutung nahezu zur Gewißheit, wobei übrigens dahingestellt bleiben muß, in welchem Stadium der Verkettung der Anilinmoleküle dieser Übergang vom Indamin zum Azin stattfindet. Wahrscheinlich gestaltet sich bei der Oxydation des Anilins zum Anilinschwarz auf der Faser der Reaktionsverlauf keineswegs einheitlich, sondern es geht neben der primären Verkettung der Anilinmoleküle zum Indamin Hand in Hand eine Befestigung des Farbstoffmoleküls durch Azinbildung.

Nach Green ist das „Chloratschwarz", das durch Oxydation mittels Chloraten in Gegenwart eines Katalysators entsteht, zu unterscheiden von dem Einbad- oder Bichromatschwarz, mit welchem Baumwollgarn in der Weise gefärbt wird, daß man das Material (in

Gewebe- oder Strangform) in Lösungen von Salzsäure oder Schwefelsäure + Anilin + Bichromat eintaucht unter langsamer Steigerung der Temperatur. Man kann sich die Bildung des Chloratschwarz nach Green über folgende Zwischenstufen verlaufend vorstellen:

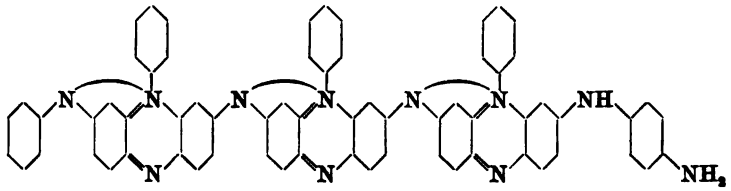


Caros gelbes Imid — Willstätters blaues Imid — Willstätters rotes Imid

Emeraldin nach Green

Nigranilin nach Green

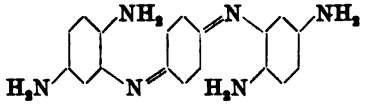
Nigranilin kondensiert sich mit Anilin weiter, gemäß den auf S. 401f. geschilderten Reaktionen, je nachdem ob 1, 2 oder 3 Mol. des letzteren reagieren, zu verschiedenen Phenylazoniumderivaten, und zwar ist Green geneigt, dem Chloratschwarz die Formel einer Triarylazoniumverbindung zuzuschreiben; der entsprechenden Base kommt etwa die folgende Konstitution zu:



Im Bichromatschwarz ist die einzige primäre Aminogruppe des Chloratschwarz durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Dieser Unterschied prägt sich in der Basizität der beiden Formen des Schwarz aus. Das Chloratschwarz bindet 3 Mol. Salzsäure, von denen eines durch Hydrolyse abdissoziiert wird, während das Bichromatschwarz nur 2 Mol. Salzsäure zu binden vermag.

Zu bemerken ist noch, daß das trichinoide Nigranilin, eine blaue Base, die ein blaues Salz bildet, durch Oxydation in das purpurne tetrachinoide Pernigranilin, andererseits durch Reduktion in das dichinoide Emeraldin und weiterhin in das monochinoide Protemeraldin (eine blaue Base, die gelbgrüne Salze bildet) und schließlich in die Leukobase, das Leukemeraldin, eine farblose Base, übergeführt werden kann.

Ersetzt man das Anilin durch die sog. Diphenylschwarzbase, das p-Aminodiphenylamin, , so scheint bei der Oxydation die Farbstoffbildung sich ganz in den Bahnen des Anilinschwarz zu bewegen. Wesentlich anders aber gestalten sich der Reaktionsverlauf und das Ergebnis, falls man p-Phenylendiamin, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, unter geeigneten Bedingungen der Einwirkung oxydierender Mittel aussetzt. Es entsteht ein wertvolles Braun, das Paraminbraun, dessen Konstitution bisher noch nicht erforscht worden ist. Nach E. Erdmann bildet sich als primäres Oxydationsprodukt ein indaminartiger Farbstoff der Konstitution (1), von dem anzunehmen ist, daß er leicht in Verbindungen der Azinreihe durch weitere Oxydation übergeht.

(1) 

In analoger Weise entstehen durch Oxydation von Aminophenolen, insbesondere m-Aminophenol (Fuscamin) auf der Faser brauchbare Olivtöne, und ferner lassen sich durch geeignete Mischungen von Anilin, p-Phenylendiamin und Aminophenolen beliebige Mischtöne erzeugen, die durch eine gewisse Echtheit ausgezeichnet sind.

Neben den Azinen eignen sich noch einige Oxazin- und Thiazinfarbstoffe (Nitrosoblau, Brillantalizarinblau, siehe S. 421, 430) wegen des genügend glatten Reaktionsverlaufs zur unmittelbaren Erzeugung auf der Faser, jedoch erreichen diese unter Beihilfe von Beizen (Metalloxyd- oder Tannin-Antimonbeizen) zustande kommenden Färbungen bei weitem nicht die technische Bedeutung, die den auf der Faser entwickelten Azofarbstoffen oder dem Anilinschwarz und seinen Analogen zukommt.

4. Die natürlichen Farbstoffe.

Unter natürlichen Farbstoffen sollen in nachfolgendem nur organische Farbstoffe zu verstehen sein; nicht inbegriffen sind demnach die Mineral- oder Erdfarben, die sich sowohl hinsichtlich ihres molekularen Aufbaues als auch hinsichtlich der für sie in Betracht kommenden Verwendungsgebiete wesentlich von den organischen Farbstoffen, die in den folgenden Abschnitten allein besprochen werden sollen, unterscheiden.

Die organischen natürlichen Farbstoffe zerfallen, wie sich von selbst ergibt, in zwei getrennte Gebiete von sehr ungleicher Größe, soweit wenigstens die wissenschaftliche Erforschung und die technische Anwendung in Betracht kommen: in das Gebiet der Pflanzenfarbstoffe und das Gebiet der tierischen Farbstoffe. Beide hat allerdings der Mensch seinen Zwecken untertänig zu machen verstanden, aber doch mit weitgehender Bevorzugung der im Pflanzenreich entstandenen Erzeugnisse.

Versetzen wir uns zurück in die Zeit vor etwa 60 Jahren, ehe das große, weite und wichtige Gebiet der Teerfarbstoffe erschlossen war, so standen den Färbern für ihre Zwecke nur die natürlichen Farbstoffe zu Gebote, und bei der hohen Entwicklung der Färbereitechnik, deren Anfänge weit zurückgehen in vergangene Jahrtausende, ist es verständlich, daß die natürlichen Farbstoffe zu jener Zeit auch in volkswirtschaftlicher Beziehung eine nicht unwesentliche Rolle spielten. Wenn auch heute im allgemeinen diejenigen Länder als Erzeugungsstätten vorwiegend in Betracht kommen, welche in tropischen und subtropischen Klimaten gelegen sind, so hat es doch Zeiten gegeben, in denen gerade Deutschland hinsichtlich der Gewinnung von Pflanzenfarbstoffen für gewerbliche Zwecke mit an der Spitze der europäischen Länder gestanden hat und die Nachbargebiete in erheblichem Umfange mit den Erzeugnissen seines heimischen Bodens versorgte. Für viele Bezirke unseres deutschen Vaterlandes ist der Anbau der farbstoffliefernden Pflanzen eine Quelle des Wohlstandes gewesen. Vor allem gilt dies für den Waid (Isatis tinctoria), der zur Herstellung der wertvollen Indigofärbungen benutzt wurde. Heute noch gibt es Ortsbezeichnungen, wie z. B. Waidmarkt, welche erkennen lassen, eine wie wichtige Rolle dieser Farbstoff in jenen Gegenden gespielt hat.

Ein Umschwung in diesen Verhältnissen zu ungunsten der heimischen Farbstofferzeugung trat ein vor allem durch die Entdeckung Amerikas und infolge der ausgedehnten Handelsbeziehungen zu Indien, und heute dürfte die Kultur von farbstoffliefernden Pflanzen für Deutschland wohl kaum in Betracht kommen; während auf der anderen Seite durch die Entwicklung der Teerfarbenindustrie Deutschland in reichem Maße das wiedergewonnen hat, was es in früheren Jahrhunderten durch die Ungunst der Umstände verlor.

Zu einer wissenschaftlichen Erforschung der natürlichen Farbstoffe bestand zwar von jeher ein gewisser Anreiz, doch bedurfte es erst jener ungeahnten Entwicklung der organischen Chemie im Laufe des 19. Jahrhunderts, um mit Aussicht auf Erfolg an die Lösung der schwierigen Probleme herantreten zu können, die mit der Konstitutionsermittlung derartiger Pflanzenfarbstoffe verknüpft sind. Hier lagen die Verhältnisse wesentlich anders als auf dem Gebiete der künstlichen Farbstoffe. Abgesehen von Zufälligkeiten, die gewiß auch bei diesen in einzelnen Fällen eine ausschlaggebende Rolle gespielt haben, beruht doch der Ausbau des heute so umfangreichen Gebietes der Teerfarbstoffe fast ausschließlich auf den Ergebnissen wissenschaftlicher Arbeit, während die Gewinnung der natürlichen Farbstoffe und ihre Verwendung in Färberei und Zeugdruck in den vergangenen Jahrhunderten und Jahrtausenden das Ergebnis einer allerdings in ihren Erfolgen bewunderungswerten Empirie darstellen. Diese Farbstoffe wuchsen der Menschheit zu und konnten verwendet werden, ohne daß es eines Eindringens in ihre Konstitution bedurfte, und ohne daß man sich über die auch heute noch nicht völlig aufgeklärten Vorgänge während des Färbeprozesses Rechenschaft

zu geben brauchte. — Die Auffindung der künstlichen Farbstoffe hat aber auch der Forschung auf dem Gebiete der natürlichen Farbstoffe sehr starke Antriebe erteilt und in vielen Fällen die Erkenntnis gefördert. Man könnte es bis zu einem gewissen Grade als wunderbar bezeichnen, daß die künstlichen Farbstoffe trotz ihrer in vielen Fällen sehr erheblich abweichenden Konstitution im Grunde genommen doch nach ähnlichen Grundsätzen aufgebaut sind und daß ihre färberischen Eigenschaften auf ganz ähnlichen Voraussetzungen beruhen wie bei den natürlichen Farbstoffen. Schon aus diesem Grunde mußte es den Farbenchemiker reizen, den inneren Aufbau besonders derjenigen Farbstoffe kennen zu lernen, die auch heute noch infolge ihrer ausgedehnten Anwendung unser besonderes Interesse in Anspruch nehmen.

In vielen Fällen war es nicht besonders schwierig, die Rätsel zu lösen, hinter denen die Pflanzen die chemische Konstitution ihrer Abkömmlinge verschlossen hatten, aber bei manchen anderen Farbstoffen haben sich der Konstitutionsermittlung trotz jahrzehntelanger Bemühungen hervorragender Forscher solche Schwierigkeiten entgegengetürmt, daß auch gegenwärtig noch nicht von einer vollkommenen Lösung des Problems gesprochen werden kann.

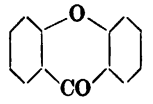
Es liegt nahe, die Frage aufzuwerfen, inwieweit die Hilfsmittel der heutigen Wissenschaft und Technik ausreichen, um dem Gedanken eines synthetischen Aufbaues der wichtigsten und wertvollsten natürlichen Farbstoffe näherzutreten. In dieser Beziehung liegen die Verhältnisse hier ähnlich wie auf dem Gebiete der Arznei- oder Heilmittel. Es ist der Wissenschaft auf diesem Gebiete zwar in vielen Fällen gelungen, den Schleier zu lüften, der in vergangenen Zeiten dem forschenden Auge des Chemikers die Erkenntnis des inneren Aufbaues der Moleküle entzog. Aber nur in sehr seltenen Fällen hat man ernstlich daran denken können, auf synthetischem Wege das nachzuahmen, was die Natur anscheinend so mühelos schafft. In den meisten Fällen hat man auf diese Nachahmungen verzichten müssen in der deutlichen Erkenntnis, daß die Natur in ihrer Überlegenheit einen Wettbewerb nicht dulden würde. Ähnlich ist es auf dem Gebiete der natürlichen Farbstoffe gewesen. Es hat sicherlich eine Zeit des Sturmes und Dranges gegeben, da die chemische Wissenschaft auf Grund der raschen Fortschritte hoffen durfte, derartige schwierige Probleme im Laufe der Zeit lösen zu können, und der überraschend große technische Erfolg, der die Bemühungen eines Gräbe, Liebermann und Caro um die synthetische Darstellung des Farbstoffes der Färberröte, des Krapps (Rubia tinctorum), krönte, schien die großen Erwartungen auf diesem Gebiete voll und ganz zu bestätigen. — Aber schon bei der zweiten großen Aufgabe, die die Farbentechnik sich etwa um die gleiche Zeit gestellt hatte, nämlich bei der Synthese des künstlichen Indigos, ließ sich deutlich erkennen, daß derartige Siege des Menschengeistes über die Natur — wenn man es so ausdrücken will — doch nur in besonderen Fällen und dann auch nur nach großen Kämpfen und Mühen möglich sind. Daß es schließlich gelungen ist,

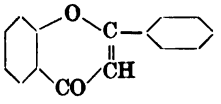
das Ziel zu erreichen und den Indigo der Pflanzen auf synthetischem Wege darzustellen, darf uns mit Stolz erfüllen, uns andererseits aber nicht über die Grenzen unseres Könnens hinwegtäuschen.

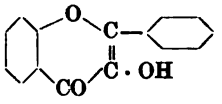
Läßt man diejenigen Farbstoffe zunächst beiseite, deren Zusammensetzung heute noch mehr oder weniger unbekannt ist, und faßt nur diejenigen ins Auge, deren molekularer Aufbau in allen seinen Teilen entweder völlig oder nahezu völlig erkannt ist, so wird man bemerken, daß eigentlich nur verhältnismäßig wenige Typen der großen Mannigfaltigkeit der einzelnen Individuen zugrunde liegen.

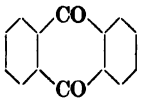
Zunächst muß vorangestellt werden die Tatsache, daß sämtliche natürlichen organischen Farbstoffe von irgendwelcher Bedeutung sich in letzter Linie als Abkömmlinge der aromatischen Kohlenwasserstoffe, d. h. also des Benzols, Naphthalins oder Anthrazens darstellen, insofern also sich auf genau denselben Grundlagen aufbauen wie die künstlichen Teerfarbstoffe.

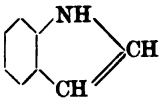
Die wichtigsten, sich von den genannten Kohlenwasserstoffen ableitenden Typen sind das Xanthon (1), das Flavon (2) und Flavonol (3), das Anthrachinon (4) (als Grundlage der Krappfarbstoffe, sowie auf Grund neuerer Forschungen der Cochenille, des Kermes, des Lacdye und der ihnen nahestehenden Farbstoffe), das Isochinolin (6) (als Grundlage des Berberins), das Indol (5) (als Grundlage der Indigofarbstoffe), das Kumaron (7) (als Grundlage des Katechins), das Orzin (8) als wichtigste Komponente der Flechtenfarbstoffe (Orseille und Lackmus).

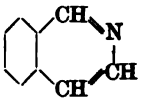
(1) 

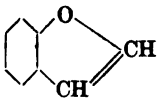
(2) 

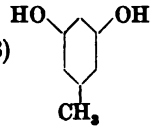
(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

Es ist eine vom physiologischen Standpunkt interessante Tatsache, daß ein großer Teil der natürlichen Farbstoffe (im Tier und) in der Pflanze in einem Zustande vorhanden ist, der, chemisch betrachtet, sich wesentlich von demjenigen unterscheidet, in dem der Mensch sich ihrer zu färberischen Zwecken bedient.

Für die Pflanzenfarbstoffe ist charakteristisch, daß sie vielfach zunächst in Form der sog. „Glukoside" gewonnen werden und erst durch einen hydrolytischen Prozeß in Farbstoff und Zucker gespalten werden müssen. Diese Spaltung erfolgt in einzelnen Fällen so außerordent-

lich leicht, daß es schwierig ist, das Glukosid als solches in reinem Zustande aus der Pflanze zu isolieren. In einigen Fällen aber ist das Glukosid derart beständig, daß es der Anwendung besonderer Mittel bedarf, um den Farbstoff aus dieser chemischen Bindung zu befreien. Dem Vorkommen der Pflanzenfarbstoffe als Glukoside muß auch bei der Gewinnung insofern Rechnung getragen werden, als die Glukoside sich, im Gegensatz zu den Farbstoffen selbst, durch eine gewisse Wasserlöslichkeit auszeichnen, so daß zwar die Glukoside, nicht aber die Farbstoffe durch Behandlung der Pflanzen mit Wasser leicht gewonnen werden können. In vielen Fällen hat sich außerdem feststellen lassen, daß in den Pflanzen selbst bereits Fermente vorhanden sind, welche die Zerlegung des Glukosids in Farbstoff und Zucker außerordentlich erleichtern. Das Vorkommen der Farbstoffe in den Pflanzen ist an keinen bestimmten Ort gebunden. Die Farbstoffe finden sich in den Wurzeln, in der Rinde, im Stammholz, in den Zweigen, in den Blüten, in den Blättern, in dem Harz u. dgl. In der Regel allerdings liegt die Sache so, daß irgendein Organ, sei es nun die Rinde oder die Wurzeln oder die Blüten, in besonderem Maße als Ablagerungsstätte für den Farbstoff von der Pflanze in Anspruch genommen werden.

Was die Echtheit der natürlichen Farbstoffe anlangt, so sind darüber zum Teil sehr unrichtige Meinungen verbreitet. Es ist durchaus irrig anzunehmen, daß die höchsten Grade der Echtheit von Färbungen nur mittels der Pflanzen- oder Tierfarbstoffe zu erreichen seien. Die synthetischen Farbstoffe sind weder echter noch unechter wie die natürlichen Farbstoffe, und wenn man überhaupt zwischen den beiden Arten von Farbstoffen einen Unterschied machen wollte, so wäre es der, und zwar zugunsten der künstlichen Farbstoffe, daß bei dem heutigen Stande der Technik eine größere Auswahl von echten Färbungen mittels der synthetischen Farbstoffe als mittels der natürlichen Farbstoffe hergestellt werden kann. — In der Regel scheut man leider die Kosten, die naturgemäß bei der Erzeugung und Verwendung echter Färbungen in Betracht kommen; man wählt billige und schlechte Farbstoffe und klagt hinterher, man habe früher mittels der natürlichen Farbstoffe echtere Färbungen als heute mittels der synthetischen erzeugen können. Daran ist nur so viel richtig, daß man früher in viel geringerem Grade als heute unechte Färbungen hervorgebracht hat, sondern klug genug war, ein wertvolles Material auch nur mit echten Farbstoffen zu färben. Das lag zum großen Teil wohl auch daran, daß die Mode in früheren Zeiten etwas weniger häufig wie heute wechselte, und daß infolgedessen auch größere Anforderungen an die Echtheit der Färbungen gestellt werden mußten. Die Echtheit der natürlichen Farbstoffe war und ist, man könnte sagen überraschenderweise, durch genau die gleichen Umstände bedingt wie bei den künstlichen Farbstoffen, obwohl die Abweichungen in Einzelheiten der chemischen Konstitution — wie erwähnt — in vielen Fällen sehr erhebliche sind.

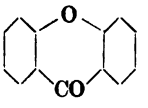
Wenn man von den besonders echten künstlichen Teerfarbstoffen diejenigen außer Betracht läßt, welche erst auf der Faser aus ihren Bestandteilen erzeugt werden, und also nur diejenigen berücksichtigt, welche — ehe sie mit der Faser in Berührung kommen — mit allen ihren wesentlichen Bestandteilen bereits fertig aufgebaut sind, so kann man zwei große Klassen unterscheiden:

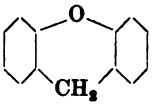
1. Die Beizenfarbstoffe und
2. die Küpenfarbstoffe.

Beide Arten von Farbstoffen setzen zu ihrer sachgemäßen Befestigung auf der Faser ein nicht unerhebliches Maß von Erfahrung und aufmerksamer Hantierung voraus, und es ist überraschend zu sehen, in wie weitgehendem Maße die Färber der früheren Jahrhunderte und Jahrtausende bei der Anwendung der natürlichen Farbstoffe den Anforderungen Rechnung getragen haben, von deren Erfüllung das gute Gelingen der Färbungen abhängig ist. Der bei weitem größte Teil der natürlichen Farbstoffe, soweit er in der Färberei und Druckerei Anwendung gefunden hat, gehört zur Klasse der Beizenfarbstoffe und entspricht in seinem molekularen Aufbau in mehr oder minder weitgehendem Maße dem wichtigsten aller natürlichen Beizenfarbstoffe, dem Alizarin. Es sind also Farbstoffe von schwach saurem Charakter, deren Azidität durch das Vorhandensein von Hydroxylgruppen bestimmt ist, wobei gleichzeitig die Stellung der Hydroxyle für den Charakter als Beizenfarbstoff, d. h. für die Echtheit der Färbungen, von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die Theorie der chromophoren und auxochromen Gruppen und der Chromogene läßt sich auf die natürlichen Farbstoffe in gleicher Weise ausdehnen wie dies bezüglich der synthetischen Farbstoffe in einem früheren Abschnitt geschehen ist.

Es dürfte zweckmäßig sein, um die Übersicht über die natürlichen Farbstoffe zu erleichtern, sie in einzelne, durch die grundlegenden Typen bedingte Untergruppen einzuteilen:

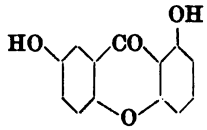
1. Xanthonfarbstoffe. Das Xanthon von der Formel (1) steht dem schon früher erwähnten Xanthen (2, siehe S. 296) nahe, und inso-

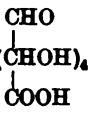
(1) 

(2) 

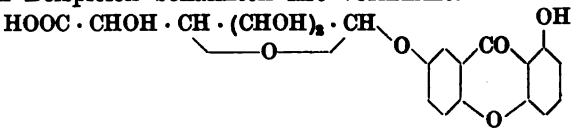
fern stehen auch die Xanthonfarbstoffe in enger Beziehung zu den Xanthenfarbstoffen von der Art der Fluoreszeine, der Rhodamine, der Rosamine, Rhodole usw. Diesen synthetischen Farbstoffen fehlen allerdings, abgesehen vom Gallein und Coerulein, die beizenfärbenden Eigenschaften, da Art und Stellung der auxochromen Gruppen den bekannten Bedingungen nicht entsprechen. Das Chromogen Xanthon wird zum Farbstoff durch den Eintritt der auxochromen Hydroxylgruppen. Als Beispiel sei angeführt der heute in der Textilindustrie wohl kaum noch angewendete Farbstoff Indischgelb von der Zu-

sammensetzung: $C_{19}H_{16}O_{11}Mg + 5\,H_2O$. Danach ist Indischgelb das Magnesiumsalz der Euxanthinsäure, eines Glukosides, welches zusammengesetzt ist aus 1 Mol. des 1, 7-Dioxyxanthons (1) (Euxanthon) und 1 Mol. Glukuronsäure (2), entsprechend wahrscheinlich

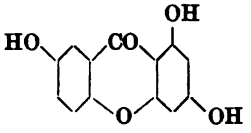
(1) 

(2) 

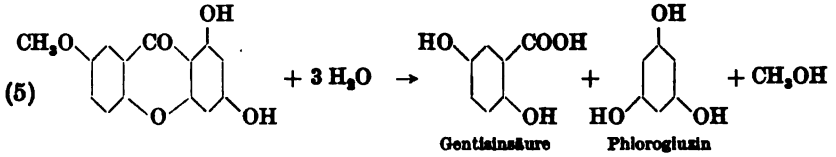
der Formel (3). Das Indischgelb wird gewonnen aus dem Harn von Kühen, welche mit Mangoblättern gefüttert wurden, und kann andererseits synthetisch aufgebaut werden durch Verfütterung von Euxanthon, wobei der Organismus die Verbindung des Dioxy-Xanthons mit der Glukuronsäure in einer, auch aus einer großen Reihe von anderen Beispielen bekannten Art vornimmt.

(3) 

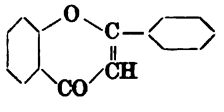
Dem Euxanthon nahe steht das Gentisein, welches aus dem Gentisin (von Gentiana lutea) erhalten wird. Das Gentisein ist ein 1, 3, 7-Trioxyxanthon (4) und das Gentisin der ihm entsprechende

(4) 

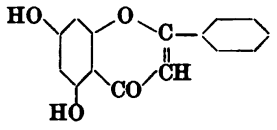
3- oder 7-Monomethyläther (5). Gentisein gibt im Gegensatz zum Gentisin, das gebeizte Baumwolle nicht anzufärben vermag, auf Tonerdebeize gelbe Töne. Das Gentisin selbst ist daher als Beizenfarbstoff nicht verwendbar. Es zerfällt in der Kalischmelze in Gentisinsäure und Phlorogluzin.

(5) 

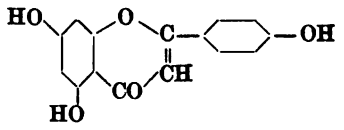
2. Die Flavonfarbstoffe leiten sich ab von einem Flavon der Konstitution (6), sind also Abkömmlinge des Phenylbenzo-γ-Pyrons. Von Interesse sind 3 Flavonfarbstoffe: das Chrysin, das Apigenin und das Luteolin. Das Chrysin, ein 1, 3-Dioxyflavon von der Konstitu-

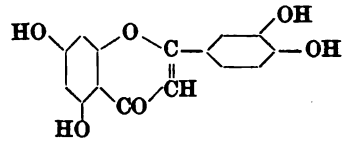
(6) 

tion (1) findet sich in den Pappelknospen und kann wegen des ihm mangelnden Färbevermögens nicht mehr als Beizenfarbstoff bezeichnet

(1) 

werden. Das Apigenin ist ein 1, 3, 4′-Trioxyflavon von der Konstitution (2). Es ist enthalten im Petersilienkraut (Apium petroselinum) in Form eines Glukosides, des Apiins, welches durch Hydrolyse zerfällt in 1 Mol. Apigenin + 1 Mol. Glukose + 1 Mol. Apiose, einen Zucker (Pentose) von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_5$. Apigenin färbt zwar gebeizte Stoffe etwas kräftiger als Chrysin, ist aber als Beizenfarbstoff nicht anwendbar. — Das Luteolin aus dem Wau (Reseda luteola) ist ein 1, 3, 3′, 4′-Tetraoxyflavon von der Konstitution (3), welches in

(2) 

(3) 

früheren Jahrhunderten eine ausgedehnte Anwendung als gelber Farbstoff und als Gilbe (in Mischung mit Blau für Grün) gefunden hat. Es kommt oder kam vor allem für die Herstellung von Beizenfärbungen auf Wolle in Betracht. Die beiden zueinander o-ständigen Hydroxyle in den Stellungen 3′ und 4′ gewähren diesem Flavon den Charakter eines Beizenfarbstoffes. Tonerdebeize wird gelb, Chrombeize braungelb, Zinnbeize hellgelb und Eisenbeize dunkelbraun-oliv angefärbt. Von besonderem Interesse ist der Farbstoff für Seide, auf der ein seifen- und lichtechtes Gelb erzeugt werden kann.

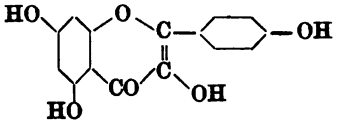
Die Flavonfarbstoffe teilen mit den Xanthonfarbstoffen die für die Aufklärung ihrer Konstitution bemerkenswerte Eigenschaft, daß das zur Karbonylgruppe o-ständige Hydroxyl in der 1-Stellung des Benzolkerns sich zwar azylieren, nicht aber alkylieren läßt. Daher erhält man z. B. aus einem Tetraoxyflavon, falls sich eine OH-Gruppe in der 1-Stellung befindet, zwar ein Tetraazyl-, hingegen nur ein Trialkylderivat, und dieser Umstand hat in vielen Fällen einen Anhalt über die Konstitution, d. h. über die Stellung der Hydroxylgruppen gewährt (Kostanecki-Drehersche Regel).

Bemerkenswert ist auch, daß die Flavon- ebenso wie die Fluoreszeinfarbstoffe mit Salzsäure und Schwefelsäure Anlagerungsprodukte bilden, meist im molekularen Verhältnis 1 : 1, bei denen wahrscheinlich der Pyronsauerstoff sich mit 4 Valenzen betätigt. — Bei den Flavonen scheint die Fähigkeit, auf Beizen zu färben, an das Vorhandensein von zwei zueinander o-ständigen Hydroxylgruppen geknüpft zu sein (siehe Luteolin), während bei den Flavonolfarbstoffen diese Bedingung nicht

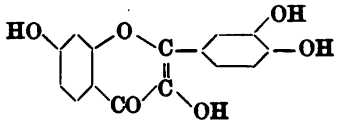
in allen Fällen erfüllt zu sein braucht, was darauf hinweist, daß das für die Flavonole charakteristische, in o-Stellung zum Karbonyl befindliche Hydroxyl des Pyronringes an der Hervorrufung des Charakters als Beizenfarbstoff wesentlich beteiligt ist, jedenfalls in höherem Maße als etwa ein Hydroxyl des mit dem Pyronringe verschmolzenen Benzolkerns.

3. Die Flavonole unterscheiden sich — wie soeben gesagt — von den Flavonen durch das zum Karbonyl o-ständige Hydroxyl des Pyronringes und können daher auch als Oxyflavone bezeichnet werden. Das einfachste färbende Flavonol ist das Kämpferol von der Konstitution (1), welches durch Entmethylieren aus dem Kämpferid,

(1)



(2)

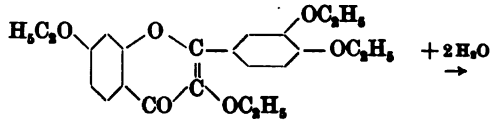


seinem Monomethyläther (OCH_3 in der Stellung 4′), erhalten werden kann. Das Kämpferid wird gewonnen aus der Galangawurzel, dem Rhizom von Alpinia officinarum. Das Kämpferol, welches auch in den Blüten des Rittersporns sich vorfindet, ist vor allem bemerkenswert als ein häufiger Begleitfarbstoff des natürlichen Indigos. Kämpferid und Kämpferol färben Tonerdebeize nur schwach an.

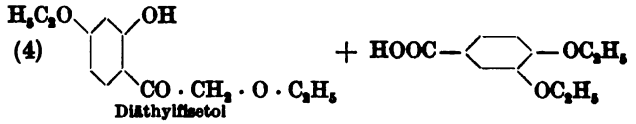
Im Fisetholz (Fustik oder Fustel) des Perückenbaumes (Rhus cotinus) ist ein als Fisetin bezeichnetes Trioxyflavonol von der Konstitution (2) enthalten, und zwar an Gerbsäure gebunden, also in Form eines Glukosides im weiteren Sinne.

Das Fisetin bildet ebenso wie die meisten anderen Flavonabkömmlinge ein Sulfat und läßt sich spalten in Resorzin und Protokatechusäure, ein Beweis für die o-Ständigkeit zweier Hydroxyle, die beim

(3)



(4)

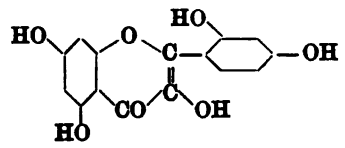


Diäthylfisetol

Fisetin den ausgesprochenen Charakter als Beizenfarbstoff bedingen. Durch vorsichtige hydrolytische Spaltung des Tetraäthylfisetins (3) erhält man außer der Diäthylprotokatechusäure das Diäthylfisetol (4).

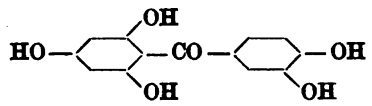
Ein Tetraoxyflavonol von der Konstitution (1) ist das Morin, das färbende Prinzip des Gelbholzes oder gelben Brasilienholzes (Morus tinctoria). Das Morin ist als solches und als Kalksalz im Holz enthalten. Das beste Gelbholz stammt aus Nikaragua. Im übrigen wird es aus Kuba, Jamaika, Mittelamerika und Brasilien nach Europa verschifft. — Auffällig ist, daß im Morin, welches ein ausgesprochener Beizenfarbstoff ist, zwei zueinander o-ständige Hydroxylgruppen nicht vorhanden sind. Es dürfte daher — wie bereits oben erwähnt — das Hydroxyl des Pyronringes in ihm als Träger der beizenfärbenden Eigenschaft mitwirkend sein. Das Morin dient vor allem zum Nuancieren auf

(1)



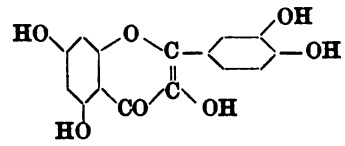
Wolle. Der Tonerdelack ist gelb, der Chromlack olivgelb, der Kupferlack oliv, der Eisenlack dunkeloliv. Am schönsten und echtesten sind die Färbungen auf Zinnbeize. — Dem Morin des Gelbholzes ist das Maclurin, früher Moringerbsäure genannt, beigemengt, ein Pentaoxybenzophenon (2), das als Farbstoff wegen seines Mangels an Echtheit nur von sehr geringem Wert ist.

(2)



Isomer mit dem Morin ist das Querzetin, welches in Form eines Glukosides, des Querzitrins, im Querzitron, der Rinde der Färbereiche (Quercus tinctoria), enthalten ist. Seine Konstitution entspricht der Formel (3). Der Tonerdelack ist ein braunes Orange, der Chromlack rotbraun, der Eisenlack grünschwarz und der Zinnlack orange.

(3)



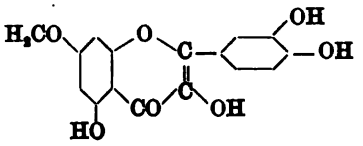
Bei der Hydrolyse des Querzitrins spaltet sich der mit dem Querzetin verbundene Zucker in Form von Rhamnose oder Isodulcit ab: Querzitrin + H_2O → Querzetin + Rhamnose, $CH_3 \cdot (CHOH)_4 \cdot CHO$. Das Querzitrin findet sich außer im Querzitron auch noch in anderen Pflanzen, wie z. B. in den Gelbbeeren, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Im Kap-Sumach findet sich ein Glukosid, welches bei der Hydrolyse in Querzetin und 2 Mol. Glukose zerfällt, also von dem obenerwähnten Querzitrin verschieden ist. Ferner ist in den chinesischen Gelb-

beeren ein Rutin genanntes Glukosid enthalten, welches in Querzetin und 2 Mol. Rhamnose zerfällt.

Auch von den Derivaten des Querzetins sind mehrere als wichtige Farbstoffe bekannt. In den Kreuzbeeren, auch gelbe Beeren, persische Beeren oder Avignonkörner genannt, welche von verschiedenen Rhamnusarten gewonnen werden, z. B. vom gemeinen Wegedorn (Rhamnus cathartica), ist ein Monomethyläther des Querzetins in Form des Glukosides Xanthorhamnin enthalten, welches bei der Hydrolyse in Rhamnetin, den Querzetinmonomethyläther (1), + Rhamnose zer-

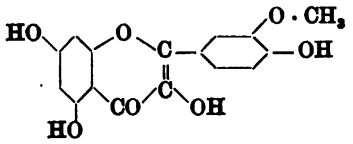
(1)



fällt; und zwar findet sich in den wässerigen Auszügen der Pflanze ein Ferment, welches die Zerlegung des Glukosides in Farbstoff und Zucker bewerkstelligt.

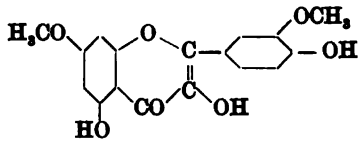
Isomer mit dem Rhamnetin ist das Isorhamnetin von der Konstitution (2), das in Form eines Glukosides (neben Querzetin) z. B. im

(2)

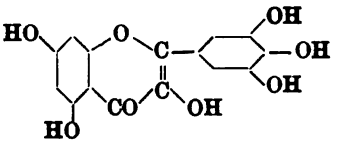


Goldlack enthalten ist. Ein weiteres Derivat des Querzetins, in welchem zwei Hydroxylgruppen durch Methyl veräthert sind, ist das Rhamnazin von der Konstitution (3), welches neben dem Rhamnetin in den Gelbbeeren enthalten ist. Durch die Verätherung ($O \cdot CH_3$ an Stelle von OH) erfahren die beizenfärbenden Eigenschaften des Querzetins eine merkliche Abschwächung, was weniger beim Rhamnetin, wohl aber beim Isorhamnetin und insbesondere beim Rham-

(3)



(4)



nazin deutlich hervortritt. Aus dem gleichen Grunde ist es verständlich, daß die Glukoside, als Ätherderivate im allgemeinen ein geringeres Färbevermögen besitzen als die durch Abtrennung des Zuckers in Freiheit gesetzten Farbstoffe selbst, im vorliegenden Falle die Flavone und Flavonole.

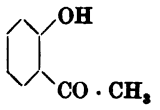
Ein Pentaoxyflavonol, das aber zum Färben wohl seltener verwandt wurde, ist das Myrizetin (4) aus Myrica nagi. Es ist in Form des

Glukosides Myrizitrin in der Pflanze enthalten, welches bei der Spaltung in Myrizetin und Rhamnose zerfällt. Im venezianischen und sizilianischen Sumach soll Myrizetin hingegen im freien Zustande, nicht als Glukosid vorhanden sein. Das Myrizetin ist insofern von Interesse, als es das einzige Flavonol ist, in dem sich der Pyrogallolrest befindet, wodurch seine nahe Beziehung zu den Gerbstoffen hervortritt.

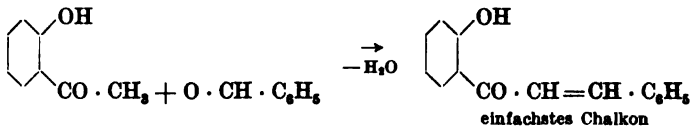
Obwohl, wie schon oben erwähnt, die synthetische Darstellung der eben genannten Xanthon-, Flavon- und Flavonolfarbstoffe für gewerbliche Zwecke vollkommen ausgeschlossen erscheint, hat es dennoch nicht an Versuchen gefehlt, diese interessanten Farbstoffe auf künstlichem Wege herzustellen, allerdings zu dem ausgesprochenen Zweck, die Übereinstimmung zwischen den natürlichen und synthetischen Produkten festzustellen und dadurch die Ergebnisse der Analyse zu bekräftigen und sicherzustellen. — Es ist ein hervorragendes Verdienst vor allem Kostaneckis, in langjähriger Arbeit und im Verein mit seinen Schülern diese schwierige, aber auch durch schöne Erfolge gekrönte Arbeit geleistet und die chemische Synthese um verschiedene wertvolle Methoden bereichert zu haben.

Da die Xanthonfarbstoffe wohl an Zahl und Bedeutung weit hinter den Flavon- und Flavonolfarbstoffen zurückstehen, so dürfte es genügen, an dieser Stelle die synthetischen Methoden nur soweit sie die Darstellung der letzteren Farbstoffe betreffen, kurz zu erläutern.

I. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Flavon- und Flavonolfarbstoffe dienen das o-Oxyazetophenon (1) und seine Derivate.

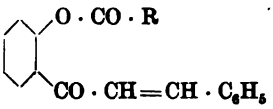
(1) 

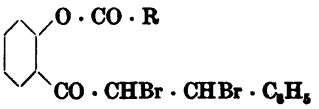
Bei der Kondensation dieses Ketons mit Benzaldehyd und seinen Abkömmlingen entstehen die sog. Chalkone (2). Durch Azylierung der Hydroxylgruppe, z. B. mittels der Azetylgruppe, erhält man Azylver-

(2) 

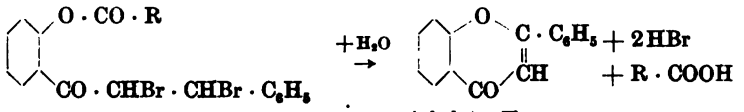
einfachstes Chalkon

bindungen (3), welche — ohne daß eine Bromierung im Kern stattfindet — zwei Atome Brom an die Doppelbindung addieren zu den entsprechenden Azylchalkondibromiden (4). Durch Abspaltung des Azylrestes

(3) 

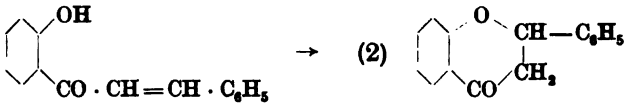
(4) 

und von 2 Mol. Bromwasserstoffsäure gehen diese unter gleichzeitigem Ringschluß in die Flavone über (1).

(1) 

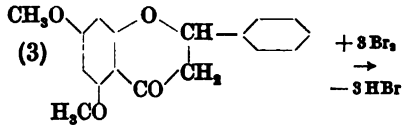
einfachstes Flavon

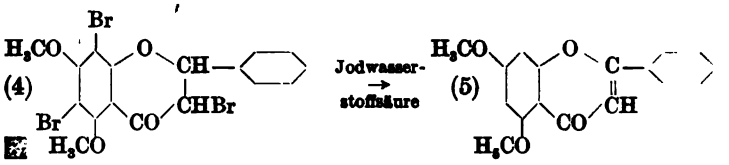
II. Eine Variation dieses Verfahrens ist dadurch gegeben, daß Chalkone durch intramolekulare Umlagerung übergehen in Flavanone (2). Bei der Bromierung der Flavanonäther (3) findet eine



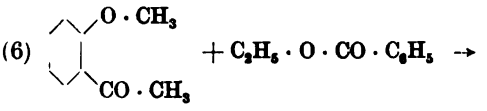
Flavanon

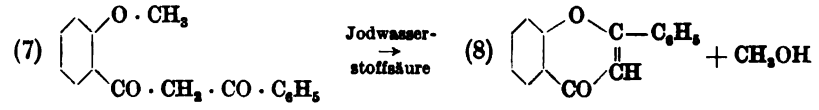
Bromierung nicht nur im Pyron-, sondern auch im Benzolkern statt (4), so daß eine Entfernung der Bromatome des Benzolkerns durch die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure erforderlich wird, wobei sich gleichzeitig das Brom des Pyronkerns mit einem o-ständigen Wasserstoff als Bromwasserstoffsäure abspaltet (5).



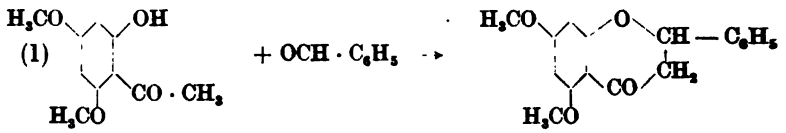


III. Eine zweite Variation beruht darauf, daß bei der Kondensation von Alkoxyazetophenonen (6) mit Benzoesäureestern und ihren Derivaten β-Diketone (7) entstehen, welche unmittelbar durch Jodwasserstoffsäure in Flavone (8) umgelagert werden können.



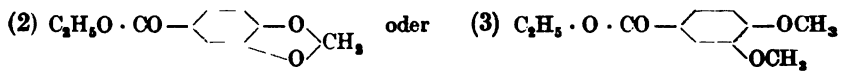


Nach dem II. Verfahren ist dargestellt worden: das **Chrysin** aus dem Dimethyläther des Phloroazetophenons (1) und Benzaldehyd:

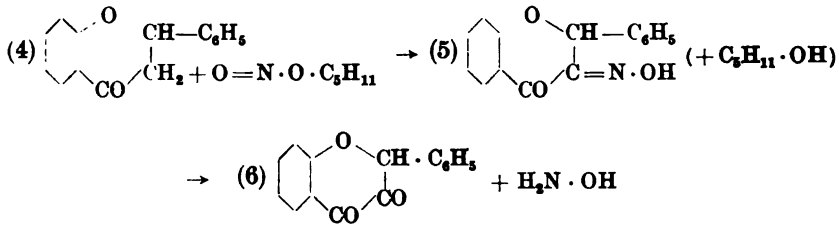


usw., sowie das **Apigenin** aus dem Dimethyläther des Phloroazetophenons und dem p-Methoxybenzaldehyd, $OCH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. **Apigenin** wurde auch — nach III — erhalten aus dem Trimethyläther des Phloroazetophenons und dem p-Methoxybenzoesäureester.

In analoger Weise wurde auch das **Luteolin** synthetisch dargestellt, indem man bei der zuletzt genannten Synthese den p-Methoxybenzoesäureester durch den Methylendioxy- (2) oder Dimethoxybenzoesäureester (3) ersetzte.



Bei der Synthese der **Flavonole** handelt es sich darum (s. oben), den zur CO-Gruppe o-ständigen Wasserstoff des Pyronringes durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen. Auch diese Aufgabe ist von **Kostanecki** durch die Auffindung eines interessanten Verfahrens gelöst worden, indem er die Flavanone (4) durch die Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure in die entsprechenden Ketoxime (5) und diese durch Hydrolyse unter Abspaltung von Hydroxylamin, $H_2N \cdot OH$, in die entsprechenden Ketone (6), die Isomeren der Flavonole, überführte.

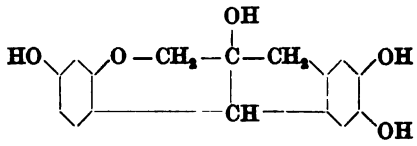


Auf diese Weise wurden u. a. das **Fisetin**, **Kämpferol**, **Galangin**, **Querzetin** und **Morin** erhalten. Bei allen diesen Synthesen werden Alkoxylgruppen (Methoxylgruppen) durch nachträgliches Erhitzen der Zwischenprodukte mit Jodwasserstoffsäure auf höhere Temperaturen unter Abspaltung des Alkyls (Methyls) zu den entsprechenden Hydroxylgruppen geöffnet.

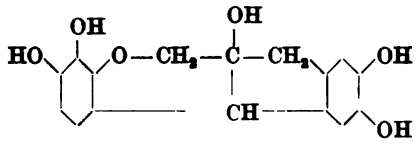
4. Brasilin und Hämatoxylin.

Zwei Farbstoffe, welche trotz eingehender Bearbeitung lange Jahre hindurch allen Versuchen, ihre Konstitution aufzudecken, widerstanden haben, sind das Brasilin (1) und das Hämatoxylin (2), von denen das eine im Rotholz, das andere im Blauholz enthalten ist. — Erst in der allerletzten Zeit ist es, vor allem dank den Untersuchungen W. H. Perkins und seiner Schüler, gelungen, das schwierige Problem zu lösen.

(1)



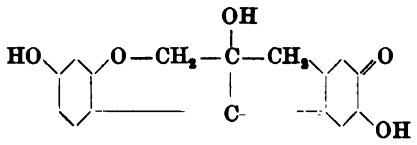
(2)



Schon vor der Entdeckung Amerikas wurde das Rotholz oder Brasilholz aus Ostindien nach Europa eingeführt, und der in Südamerika gelegene Staat Brasilien verdankt seinen Namen gerade dem Umstande, daß die Entdecker auf große Waldungen des Brasilholzes stießen. Heute kommt das Brasilholz, das seine Bedeutung zum großen Teil verloren hat, vorwiegend aus Amerika, und man unterscheidet je nach den Verschiffungshäfen verschiedene Arten, z. B. Fernambukholz, Bahia-Rotholz, St.-Martha-Holz, Nikaraguaholz usw. Aus China, Japan und den ostindischen Inseln stammt das Sappan- oder Japanholz, von der Westküste Afrikas das Cambaholz. Der Baum gehört zur Gattung Caesalpinia (Caesalpinia crista und Caesalpinia brasiliensis).

Das Brasilin scheint in Form eines leicht spaltbaren Glukosides im Holz enthalten zu sein. Durch Oxydation des Brasilins (am besten durch Natriumjodat, $NaJO_3$) geht das Brasilin in den eigentlichen Farbstoff, das Brasilein, über. Einen Brasilein-Tonerdelack erhält man aus einer

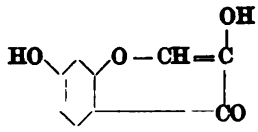
(3)



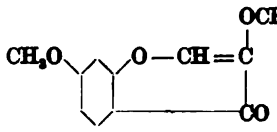
alkalischen Brasilinlösung und Alaun, indem man kurze Zeit Luft durchleitet und später schwach ansäuert. Beim längeren Durchleiten von Luft durch eine alkalische Brasilinlösung findet eine weitergehende oxydative Spaltung des Farbstoffes statt. Das eine der beiden Spaltstücke, ein

Oxychromonol (1), liefert nach der Methylierung (2) bei der Spaltung mittels Natriumalkoholats einen Fisetoldimethyläther von der Konstitution (3) neben Ameisensäure. Am meisten zur Aufklärung der Kon-

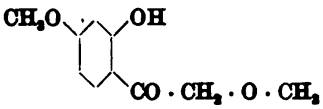
(1)



(2)

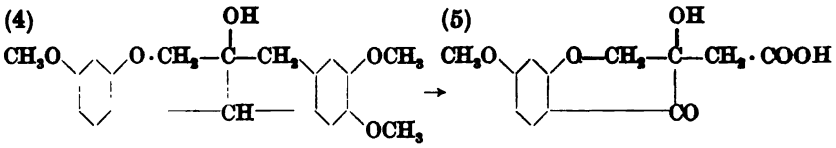


(3)



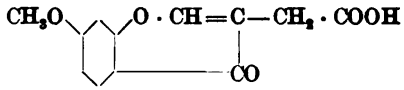
stitution des Brasilins haben die Versuche über die Oxydation des Brasilintrimethyläthers (4) beigetragen. Man erhält dabei die Brasilsäure (5), welche ein Oxim liefert und aus der bei der Reduktion mit

(4) (5)

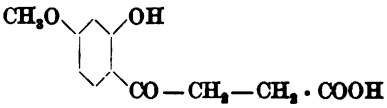


Natriumamalgam ein Lakton der Dihydrobrasilsäure entsteht, während sie beim Erwärmen mit Schwefelsäure die Dehydrobrasilsäure (6) liefert. Diese zerfällt beim Erhitzen mit Barythydrat in eine Säure von der Konstitution (7) und Ameisensäure.

(6)



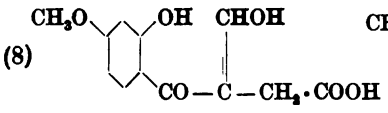
(7)



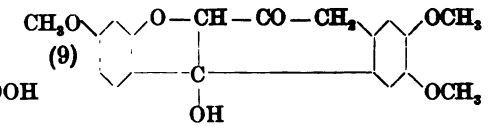
Die Verbindung wurde von Perkin und Robinson auf synthetischem Wege dargestellt aus Resorzindimethyläther und Bernsteinsäureanhydrid. Bei der Kondensation des Methylesters dieser Säure mit metallischem Natrium und Ameisensäureester entsteht über das Zwischenprodukt (8) die Anhydrobrasilsäure selbst.

Die Aufklärung der Konstitution des bei den obenerwähnten Oxydationsprozessen als Zwischenprodukt auftretenden Trimethylbrasilons (9) hat wegen der eigenartigen Vorgänge, die sich dabei abspielen,

(8)

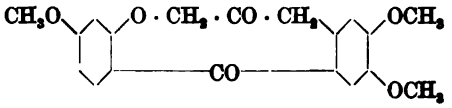


(9)



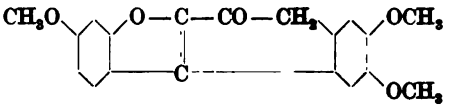
außerordentliche Schwierigkeiten bereitet. Erst nachdem Perkin und Robinson zeigten, daß eine bereits früher von Pfeiffer vorgeschlagene Formel des Brasilins (siehe oben) das Richtige trifft, konnte die Bildung des Trimethylbrasilons, (9) auf S. 516, in zutreffender Weise durch die Annahme eines Zwischenkörpers (1) erklärt werden, der durch

(1)

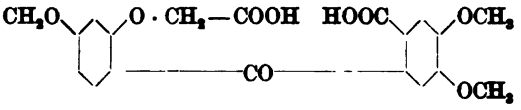


Bindungswechsel (Desmotropie) in Trimethylbrasilon und dessen Anhydroverbindung (2) übergeht. Aus dem Trimethylbrasilon entsteht durch weitere Oxydation die Brasilinsäure (3) und durch deren

(2)

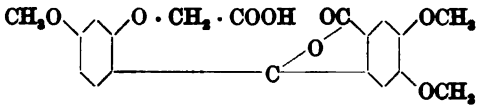


(3)



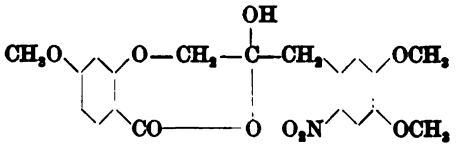
Reduktion ein Lakton der Dihydrobrasilinsäure (4). Bemerkenswert ist noch das Verhalten des Trimethylbrasilons gegen Salpeter-

(4)

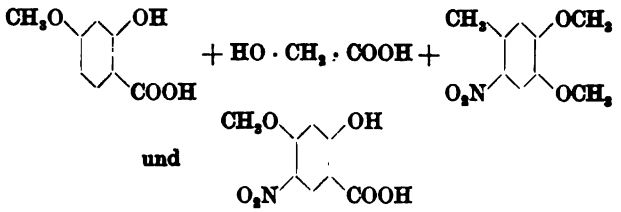


säure. Zunächst entsteht durch Anlagerung der Elemente der Salpetersäure ein Zwischenkörper von der Konstitution (5), der durch weitere Hydrolyse und Nitrierung in die Spaltstücke (6) zerfällt.

(5)

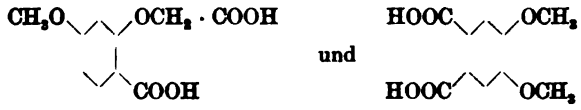


(6)



und

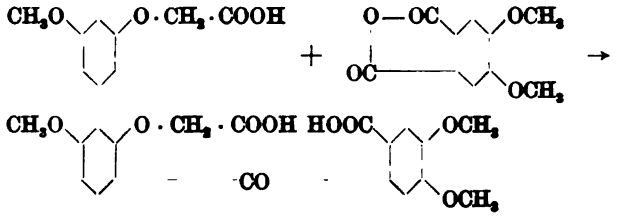
Bei der Oxydation des Trimethylbrasilins mit Kaliumpermanganat wurden neben der Brasilinsäure und der Brasilsäure noch die folgenden Spaltstücke von Perkin vorgefunden:



Karboxymethoxy-Phenoxyessigsäure — Hemipinsäure

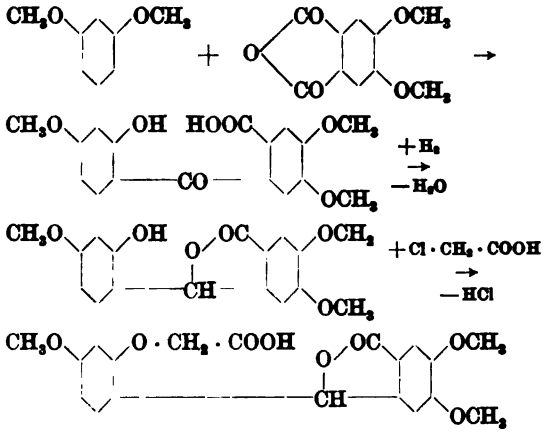
Die Brasilinsäure und das Dihydrobrasilinsäurelakton wurden von Perkin und Robinson gleichfalls auf synthetischem Wege dargestellt, ersteres auf dem durch das folgende Schema (1) ange-

(1)



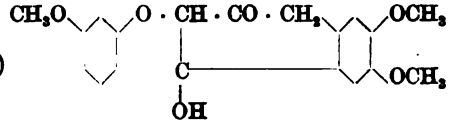
deuteten Wege, letzteres auf einem ähnlichen Wege (2), entsprechend den folgenden Formeln:

(2)

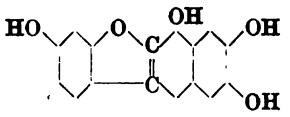


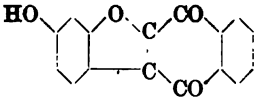
Obwohl durch die hier geschilderten Abbauversuche und Synthesen die Konstitution des Brasilins als aufgeklärt gelten kann, so ist doch noch insofern eine Unsicherheit vorhanden, als Kostanecki aus dem Trimethylbrasilon (3) durch Behandeln mit Jodwasserstoff einen Tetraoxy-

(3)

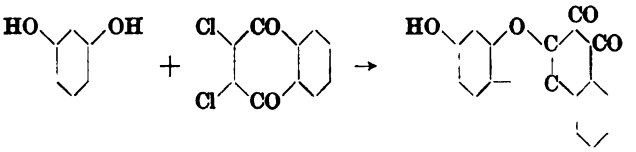


körper erhielt, der über Zinkstaub destilliert Brasan liefert. Kostanecki schrieb dem Tetraoxykörper die Formel (1) zu und stützte sich dabei auf eine von Liebermann ausgeführte Synthese, wonach aus Resorzin und Dichlor-α-Naphthochinon ein 3-Oxybrasanchinon der Konstitution (2) entstehen soll. Die obige Formel für das Tetraoxybrasan ist jedoch mit der Konstitutionsformel des Brasilins schwer vereinbar, und es darf daher ihre Richtigkeit in Zweifel gezogen werden, um so

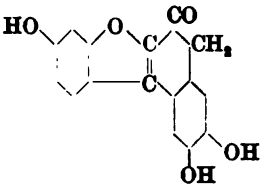
(1) 

(2) 

mehr, als gewichtige Gründe für die Möglichkeit sprechen, daß die Einwirkung des Dichlor-α-Naphthochinons auf das Resorzin in folgender Weise vor sich geht (3), während die Entmethylierung des Trimethylbrasilons mittels Jodwasserstoffsäure, unter gleichzeitiger Abspaltung

(3) 

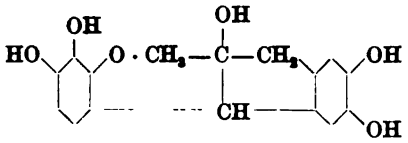
von Wasser, zu dem analog konstituierten Körper (4), einem β-Naphtholabkömmling (in der Ketoform geschrieben), führt. Jedenfalls dürfte heute ein erheblicher Zweifel an der Richtigkeit der Pfeiffer-Perkinschen Formel kaum noch gerechtfertigt sein. — Danach erscheint das Brasilin als ein Abkömmling des Diphenylmethans, und zwar als ein Trioxydiphenylmethan, welches gleichzeitig einen

(4) 

Pyron- und einen Indenring enthält; bei gewissen Eingriffen in das Molekulargefüge findet hingegen leicht eine Umlagerung des Pyron- in einen Kumaron-, und des Inden- in einen Benzolkern statt. Schon die ersten, von Kostanecki und Feuerstein, von Herzig und Pollak vorgeschlagenen Formeln sehen eine Methylengruppe nach Art derjenigen, wie sie im Diphenylmethan enthalten ist, vor, ohne aber in ebenso leicht verständlicher Weise den Übergang des Brasilins in das Brasilein zu erklären, ganz abgesehen von den vielen anderen Schwierigkeiten, die sich der Annahme dieser Formeln auf Grund der späteren Ergebnisse entgegenstellen.

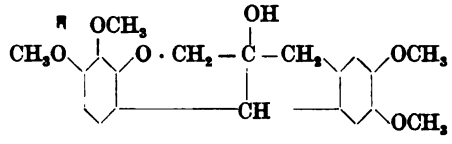
Mit der Aufklärung der Konstitution des Brasilins ist auch die des Hämatoxylins gegeben, welches sich in allen Stücken als Analogon des Brasilins erwiesen hat. Es unterscheidet sich von jenem nur durch den Mehrgehalt einer Hydroxylgruppe, entsprechend der Formel (1). Allerdings ist dieser Umstand für die färberischen Eigenschaften und die technische Verwendung des Hämatoxylins von größtem Einfluß, und zwar in einem durchaus günstigen Sinne.

(1)

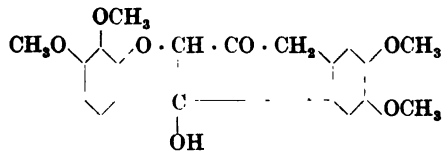


Vor allem bezüglich seines Verhaltens bei der Oxydation hat sich das Hämatoxylin dem Brasilin nahe verwandt erwiesen. So erhält man aus dem Tetramethylhämatoxylin (2) durch Oxydation das Tetramethylhämatoxylon (3) und aus diesem durch Jodwasserstoff das Pentaoxybrasan (4). Auch die Oxydation des Tetramethylhämatoxylins mit Permanganat führt zu analogen Produkten wie sie Perkin aus dem Trimethylbrasilin erhielt. Schließlich hat auch die Synthese des Dihydrohämatoxylinsäurelaktons jeden Zweifel an der Richtigkeit der oben angegebenen Formel beseitigt.

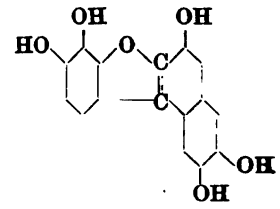
(2)



→ (3)



→ (4)



Das Hämatoxylin findet sich im Blauholz, auch Campecheholz genannt, weil es in großen Mengen an der Campechebai gefunden wurde. Man unterscheidet auch bei ihm je nach den Häfen, aus denen es verschifft wird, verschiedene Arten. Der Campechebaum wurde zuerst von den Spaniern nach Europa gebracht. Das beste Blauholz stammt von San Domingo; der Baum gedeiht aber auch in Zentralamerika und Mexiko. In der Regel liefert altes Holz mehr Extrakt als junges, und heute wird in der Färberei vorwiegend der Extrakt an Stelle des Holzes selbst verwendet. Die Gärung (Fermentation) des Holzes führt sehr leicht zu einer mit Verlusten verknüpften Überoxydation und wird deshalb meist nicht mehr angewendet. Die Extraktion kann auf verschiedene Weise

mit oder ohne Druck (amerikanische und französische Methode) erfolgen. Durch das Verfahren der Diffusion erhält man, wenn auch in etwas geringerer Ausbeute, einen Farbstoff von sehr großer Reinheit. Unter dem Namen Indigoersatz oder Noir reduit gelangen Extrakte in den Handel, die in der Weise gewonnen werden, daß man die wässerigen Auszüge zunächst mit Chromsäure oxydiert und alsdann mit Schwefliger Säure oder Bisulfit reduziert. Diese Extrakte sind ohne weiteres zum Färben bzw. Drucken geeignet. Ob das Hämatoxylin, wie wohl zu vermuten ist, in Form eines Glukosides in der Pflanze enthalten ist, ließ sich bisher noch nicht mit Sicherheit feststellen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, besonders in Gegenwart von Borax. Bemerkenswert ist, daß das Hämatoxylin, ebenso wie seine Salze, wenn sie vor dem Sauerstoff der Luft bewahrt werden, im Gegensatz zum Hämatein farblos sind.

Ebenso wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Brasilein das Isobrasileinsulfat entsteht, erhält man aus dem Hämatein bei der gleichen Behandlung das Sulfat des Isohämateins. Beide Isoverbindungen gehen durch Behandlung mit Natriumbisulfit in lösliche Substanzen über. Brasilein liefert beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung ein Chlorhydrat, und analog verhält sich wohl auch das Hämatein.

Was die Verwendung der beiden Farbstoffe in der Färberei anlangt, so ist durch die Synthese der Teerfarbstoffe ihr Verbrauch sehr erheblich herabgesetzt worden. Insbesondere gilt dies von dem weniger echten Farbstoff des Rotholzes. Auf Baumwolle erhält man mittels seines Tonerdelacks in Verbindung mit Gerbstoff nur matte bläulichrote Färbungen, Zinnbeize liefert ein Orangerot, mit Tonerde zusammen ein Scharlach bei Zusatz von Gelbholz. Auf Eisenbeize erhält man violettgraue Töne, in Mischung mit Tonerde und bei Zusatz von Blauholz eine Art dunklen Purpur. Rotholz wird im Baumwolldruck noch verwendet zum Blenden, d. h. zum Sichtbarmachen der Tonerdebeize. Auf Wolle liefert der Farbstoff des Rotholzes, mit Bichromat entwickelt, graue bis bordeauxbraune Töne, mit Aluminiumsulfat und Weinstein ein bläuliches Rot, bei Zusatz von Zinnsalz und einem gelben Farbstoff ein Scharlachrot, mit Zinnchlorür und viel Weinstein ein lebhaftes Rot.

Auch das Hämatoxylin des Blauholzes hat für die Baumwollfärberei nur geringe Bedeutung. In der Wollfärberei wird es meist für Schwarz und Grau, weniger für Blau verwendet. Schwarze Lacke werden erzeugt mit Eisenoxydsalzen und Chromsäure unter Zusatz einer Gilbe (Gelbholz oder Querzitron). Die Eisenlacke für sich allein sind unecht gegen Licht, Seife, Alkalien und Säuren, werden aber trotzdem — man kann sagen leider — noch vielfach zum Färben von baumwollenen Futterstoffen verwendet. Am wertvollsten für die Wollfärberei ist der gemischte Lack auf Chrom- und Kupferbeize. Durch die Anwesenheit des Kupfers wird die Echtheit des Chromlackes wesentlich erhöht.

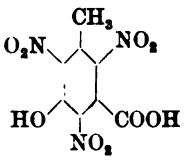
Seit der Auffindung der nachchromierbaren Azofarbstoffe (siehe S. 384ff.) hat die Verwendung des Blauholzes in der Wollschwarzfärberei erheblich nachgelassen. Dagegen ist Blauholz bisher unersetzbar in der Erzeugung von Schwarz auf Eisenbeize in der Seidenfärberei.

5. Cochenillefarbstoff.

Eine Gruppe von Farbstoffen ganz besonderer Art bilden einige tierische Farbstoffe, von denen die Cochenille der wichtigste ist. Die Cochenille oder Coccionella stammt her von einer Schildlaus (Coccus cacti), welche auf Kakteen (Opuntiaarten) lebt, z. B. auf der Fackeldistel (Nopalpflanze). Man unterscheidet je nach der Art, wie der Farbstoff gewonnen wird, verschiedene Sorten, z. B. Jaspeada, die gewonnen wird, indem man die Tiere durch trockene Hitze tötet, oder Renegrida oder foxy, wobei die Tiere durch heißes Wasser getötet werden.

Nach den darüber vorliegenden Angaben züchtet man auf einem Hektar etwa 300 kg Cochenille, wobei auf ein Kilo etwa 140000 Tiere kommen. Die beste Cochenille stammt aus Honduras, und zwar erfolgte die Gewinnung des Farbstoffes bereits vor der Entdeckung Amerikas. Der Höchstgehalt an Farbstoff soll 14% betragen, dürfte in der Regel aber 10% kaum übersteigen. Der Farbstoff, das sog. Karmin, besteht vorwiegend aus Karminsäure. Der Karminlack, auch als Groseille oder Ponceaulack bezeichnet, enthält Tonerde und entsteht durch Ausfällung des wässerigen Auszuges mit Alaun und Soda. Der Name Karmin stammt von Pelletier und Caventon, welche sich zuerst der Untersuchung des Farbstoffes widmeten. Bemerkenswert ist der Gehalt der Cochenille an Tyrosin, dem bekannten Eiweißspaltungsprodukt. Die Aufklärung der Konstitution der Karminsäure hat gleichfalls außerordentliche Schwierigkeiten verursacht und ist, wenn auch noch nicht vollkommen, erst in den allerletzten Jahren gelungen. Einzelne Reaktionen, wie z. B. die Nitrierung der Karminsäure, wobei die Nitrococcussäure, eine Trinitro-m-Kresotinsäure (1), entsteht, oder die

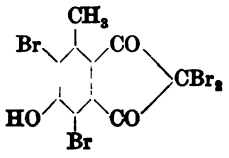
(1)



Alkalischmelze, wobei neben dem Coccinin Oxal- und Bernsteinsäure erhalten wurden, oder die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure auf 130—140°, die zum Ruficoccin führt, oder auch das Erhitzen mit Wasser auf 200°, wobei das Rufikarmin sich bildet, haben wenig zur Aufklärung der Konstitution des Farbstoffes beitragen können. — Einen erheblichen Schritt weiter dagegen bedeutete die Bromierung der Karminsäure. Hierdurch entstehen zwei verschiedene Bromkar-

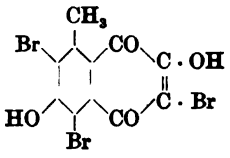
mine, die man entsprechend den Formeln (1) und (2) als α- und β-Bromkarmine unterscheidet. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat führt das β-Bromkarmin zum Dibrommethyloxyphthal-

(1)



α-Bromkarmin

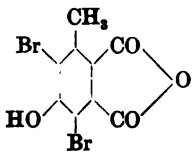
(2)



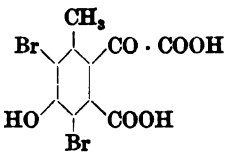
β-Bromkarmin

säureanhydrid (3). Daneben entsteht auch die entsprechend substituierte Phthalonsäure (4). Das α-Bromkarmin liefert gleichfalls bei der Oxydation das obengenannte substituierte Phthalsäureanhydrid. Da das α- aus dem β-Bromkarmin durch überschüssiges Brom erhalten werden kann, so ist das β-Derivat als ein Zwischenprodukt des

(3)

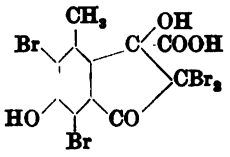


(4)

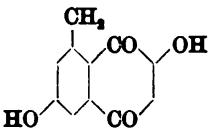


α-Derivats anzusehen. Schon von Miller schlug für das β-Bromkarmin die obige Formel vor und führte es durch Brom und Sodalauge zunächst in die Indenverbindung (5) und durch weitere Oxydation unter Abspaltung von Kohlensäure in das α-Bromkarmin über, weshalb man der Karminsäure die Konstitution (6) zuschrieb.

(5)

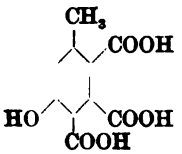


(6)

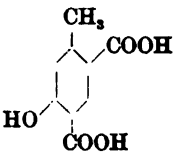


Zu ganz anderen Ergebnissen gelangte auf Grund seiner Versuche Liebermann. Dieser erhielt durch Oxydation der Karminsäure mit Kaliumpermanganat α-Coccinsäure und Cochenillesäure; letztere geht durch Brom in die Tribromkresotinsäure über und ist daher als eine Kresoltrikarbonsäure von der Konstitution (7) aufzufassen. Beim Erhitzen der Cochenillesäure mit Wasser auf 170° entsteht die α-Coccinsäure (8), welche isomer ist mit der Oxyuvitinsäure, während beim

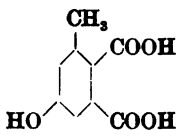
(7)

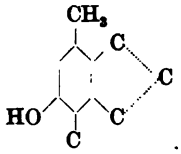


(8)

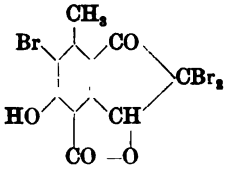


Erhitzen der Cochenillesäure im Paraffinbade auf 250—260° die β-Coccinsäure (1) erhalten wird. Aus diesen Ergebnissen schloß Liebermann auf das Vorhandensein eines Kohlenstoffgerüstes von der Konfiguration

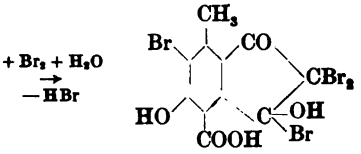
(1) 

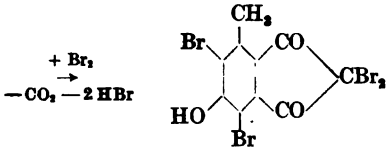
(2) 

(2) und schlug deshalb für den Übergang vom β- zum α-Bromkarmin die Formulierung (3) vor. Weitere Versuche Liebermanns führten

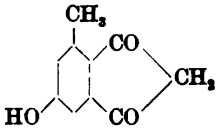
(3) 

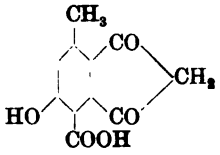
β-Bromkarmin



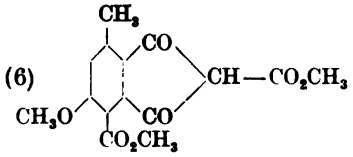


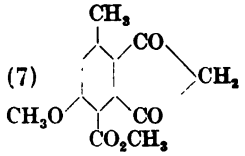
ihn zu den Indenabkömmlingen Karminon (4) und Karminonkarbonsäure (5), sowie zu einem Karminondikarbonsäureester

(4) 

(5) 

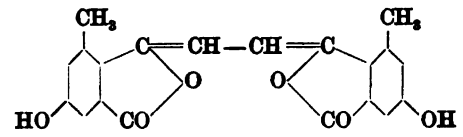
(6), den er aus dem Tetramethylester der Cochenillesäure (siehe oben), metallischem Natrium und Essigester erhielt. Bemerkenswert ist der Umstand, daß der aus dem Karminondikarbonsäureester (6) erhaltene Karminonmonokarbonsäureester (7) sich in der für gewisse Indenderivate bekannten Weise kondensieren läßt zu einem Bis-Indonabkömmling, der, ähnlich der Cochenille, stark gefärbt ist, ohne allerdings den Charakter eines Beizenfarbstoffes zu besitzen.

(6) 

(7) 

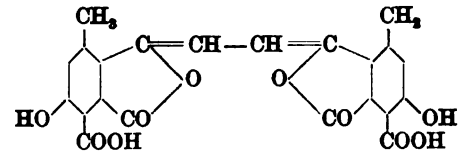
Bei der Kondensation der Cochenillesäure mit Bernsteinsäure erhielt Liebermann das symmetrische Dilacton (1) und die entsprechende

(1)



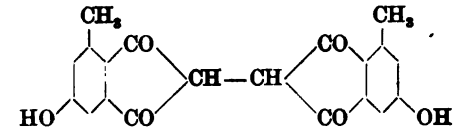
Dikarbonsäure (2). Beide Phthalsäureabkömmlinge gehen durch die Einwirkung von Natriummethylat, wahrscheinlich über die entsprechen-

(2)

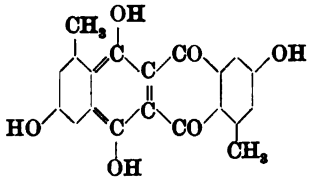


den Indenabkömmlinge (3) hinweg, in ein Derivat des Naphthazenchinons (4) über, was Liebermann veranlaßte, für die Karminsäure die Konstitution (5) in Vorschlag zu bringen.

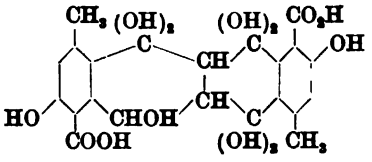
(3)



(4)



(5)



Dimroth war es vorbehalten zu zeigen, daß die Annahme Liebermanns nicht vollkommen zutrifft, sondern daß die Karminsäure ebenso wie das Ruficoccin als ein Abkömmling des Anthrachinons anzusehen ist, besonders deshalb, weil bei der Zinkstaubdestillation der Karminsäure Anthrazen und α-Methylanthrazen entstehen. Auch die genauere Untersuchung des in der Alkalischmelze entstehenden Coccinins (siehe oben), das zu Coccinon und weiterhin zu Cochenillesäure oxydiert werden kann, sowie die beim Erhitzen der Karminsäure mit mäßig verdünnter Schwefelsäure an Stelle des Ruficoccins (siehe oben) entstehenden Produkte bestärkten Dimroth in seiner Annahme.

Was die Verwendung der Cochenille in der Färberei anbelangt, so kommt sie heute wohl fast ausschließlich für die Woll- und Seidenfärberei in Betracht. Vor allem wichtig ist der Zinnlack der Cochenille, der insbesondere zur Herstellung des roten Infanteriebesatztuches dient. Die Erzeugung dieses Lackes geschieht entweder dadurch, daß man

während des Färbeprozesses mit Zinnchlorür und Oxalsäure beizt oder aber erst die Wolle beizt und dann färbt. Ersetzt man das Zinn- durch ein Tonerdesalz, so erhält man das bekannte Karmesin, welches gleichfalls zur Herstellung von Militärbesatztuch verwendet wird.

6. Kermesfarbstoff.

Nahe verwandt, wenn auch keineswegs identisch, mit dem Farbstoff der Cochenille ist der Farbstoff des Kermes. Auch er entstammt einer Schildlaus, die zuerst in Persien, später in Spanien gezüchtet wurde, und zwar lebt das Tier hauptsächlich auf der Steineiche (Ilex) und der Kermeseiche (Quercus coccifera). Der Farbstoff des Kermes ist wohl schon seit Jahrtausenden im Orient verwendet worden und wurde zur Erzeugung einer Art Purpur benutzt, besonders nachdem die Kunst des Färbens mit dem Sekret der Purpurschnecke verloren gegangen war. Der Venezianer Scharlach dürfte wohl hauptsächlich mittels des Kermesfarbstoffes erzeugt worden sein. Übrigens ist dieser Farbstoff erheblich unechter als der wirkliche antike Purpur. Angeblich ist Kermes die arabische Übersetzung des Wortes Vermiculus = Würmchen, womit die Schildläuse gemeint sind. Nahe verwandt mit dem orientalischen Kermes ist der deutsche oder Wurzelkermes, welcher gleichfalls seine Entstehung einer Art von Schildläusen verdankt, die sich, wie der Name andeutet, an den Wurzeln von Scleranthus perennis befinden. Der deutsche oder Wurzelkermes hat in früheren Jahrhunderten eine wichtige Rolle gespielt und wurde schon im Mittelalter in ausgedehntem Maße zur Herstellung von Scharlachfärbungen benutzt.

Ein weiterer der Cochenille nahestehender Farbstoff ist das Lac-dye oder Lac-lac, welches aus dem Gummilack stammt. Dieser fließt nach dem Stich der Lackschildlaus (Coccus laccae) als Harz aus den Zweigen der verschiedenen Ficusarten und auch der Mimose. Die Weibchen der Lackschildlaus werden von dem Harz umhüllt und sterben ab. Der von den Zweigen befreite Lack heißt Körnerlack, während man den noch an den Zweigen befindlichen als Stocklack bezeichnet. Schellack ist der von den färbenden Verunreinigungen befreite Lack. Im Rohprodukt befindet sich der als Lac-dye bezeichnete Farbstoff, der ebenfalls mit dem Cochenillefarbstoff nicht identisch ist, sondern hauptsächlich aus Lakkainsäure besteht, die beim Nitrieren mit Salpetersäure Pikrinsäure, nicht also die homologe Trinitro-m-Kresotinsäure liefert.

7. Anthrazenfarbstoffe.

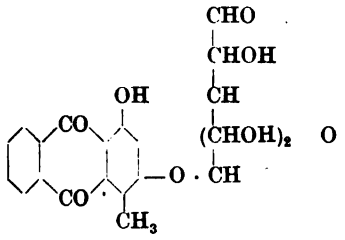
Im Anschluß an die Farbstoffe der Cochenille, des Kermes und des Lac-dye, die, wie die allerjüngsten Forschungen gezeigt haben, als Anthrazen- bzw. Anthrachinonabkömmlinge anzusehen sind, seien nachstehend in Kürze einige Farbstoffe angeführt, deren Beziehungen zum Anthrazen bzw. Anthrachinon schon seit langer Zeit erkannt waren. Der wichtigste Anthrazenfarbstoff ist das schon in früheren Abschnitten

(siehe S. 317 ff.) ausführlich behandelte **Alizarin**, ein Pflanzenfarbstoff, der heutigestags nur in außerordentlich beschränkten Mengen aus der Pflanze selbst, zum allergrößten Teil hingegen auf künstlichem Wege, aus Anthrazen selbst, erzeugt wird. — In der Pflanze ist das Alizarin nicht als solches vorhanden, sondern in Form der **Ruberythrinsäure**, eines **Glukosides** von der Zusammensetzung $C_{26}H_{28}O_{14}$; durch Hydrolyse zerfällt diese Verbindung in $C_{14}H_8O_4$ (= Alizarin) + 2 $C_6H_{12}O_6$. Es kommen für **Ruberythrinsäure** zwei Formeln in Betracht; entweder die Formel (1) oder (2), wonach der mit dem Alizarin verknüpfte Zucker

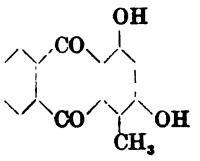
(1) $C_{14}H_6O_2\langle{}^{O\cdot C_6H_7O(OH)_4}_{O\cdot C_6H_7O(OH)_4}$ (2) $C_{14}H_6O_2\langle{}^{OH}_{O\cdot C_{12}H_{14}O_3(OH)_7}$

eine **Biose** ist. Die Spaltung der **Ruberythrinsäure** erfolgt verhältnismäßig leicht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Neben der Ruberythrinsäure wurde im Krapp das **Rubiadinglukosid** gefunden, für das die Formel (3) vorgeschlagen wurde, und welches im Gegensatz zur Ruberythrinsäure durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet ist. Durch konzentrierte Säure läßt es sich zerlegen in **Rubiadin**, ein 4-Methyl-1, 3-Dioxyanthrachinon (4), und Zucker (Glukose).

(3)

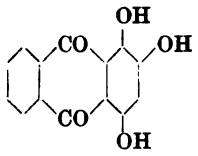


(4)

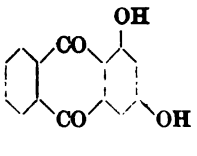


Ein weiteres Glukosid der Krappwurzel, welches aber noch leichter als die Ruberythrinsäure zerfällt, liefert bei der Hydrolyse das **Purpurin** oder 1, 2, 4-Trioxyanthrachinon (siehe S. 318). Ferner wurde im

(5)

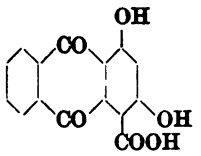


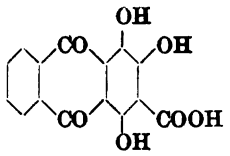
(6)



rohen Krapp gefunden das **Purpuroxanthin** oder **Xanthopurpurin**, ein 1, 3-Dioxyanthrachinon. Dieses kann auch aus dem Purpurin durch Reduktion mit Jodphosphor und Wasser oder mit alkalischer Zinnchlorürlösung sowie ferner auf synthetischem Wege durch die Kondensation von Benzoesäure mit 3, 5-Dioxybenzoesäure erhalten werden, schließlich

auch durch Abspaltung von Kohlensäure aus dem Munjistin (1), welches gleichfalls in der Mutterlauge des Purpurins aufgefunden wurde. Umgekehrt läßt sich das Purpuroxanthin durch Oxydation in Purpurin überführen. Das Pseudopurpurin des Krapps hat sich als Purpurinkarbonsäure (2) erwiesen, welche leicht Kohlensäure abspaltet und dabei in Purpurin übergeht.

(1) 

(2) 

Einige Anthrazenderivate von noch nicht genau aufgeklärter Konstitution haben mehr als Arzneimittel denn als Farbstoffe Bedeutung. Hierhin gehört die Chrysophansäure, ein Methyldioxyanthrachinon, das den wichtigsten Bestandteil der Rhabarberwurzel und der Sennesblätter ausmacht und auch durch Oxydation aus dem Chrysarobin des Goapulvers (Araroba) erhalten werden kann. Das Glukosid der Chrysophansäure ist das Chrysophanein.

Aus Morinda citrifolia läßt sich ein Glukosid, das Morindin, gewinnen, bei dessen Zerfall neben Zucker das Morindon, ein β-Methyltrioxyanthrachinon, erhalten wird. Das Morindon wird in Indien zum Färben benutzt, obwohl der Farbstoff im Vergleich zu den typischen Anthrachinonfarbstoffen als ziemlich wertlos zu bezeichnen ist. — Als Emodine bezeichnet man verschiedene laxierend wirkende Mittel, welche aus Aloe und Rhamnus frangula gewonnen werden und welche meist wohl in Form von Glukosiden in den Pflanzen enthalten sind. Das Emodin aus Aloe wird von einigen als Trioxyanthrachinon, von anderen als ein Trioxymethylanthrachinon angesprochen. Letztere Ansicht dürfte wohl die richtige sein.

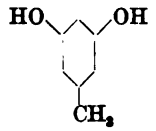
Als ein Dioxymethylanthrachinon ist wahrscheinlich der Farbstoff Alkanna anzusehen, der aus den Wurzeln der weißen Lawsonia oder der färbenden Alkanna gewonnen wird. — Für die Färberei von Textilstoffen ist der Farbstoff nach heutigen Begriffen unbrauchbar, wohl aber kommt er für das Färben von Fetten, Pomaden u. dgl. in Betracht.

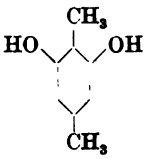
8. Flechtenfarbstoffe.

Unter den Flechtenfarbstoffen ist am wichtigsten der Farbstoff der Orseille, ein Name, der angeblich durch Umstellung aus Rocellai entstanden ist. Zu Beginn des vierzehnten Jahrhunderts entdeckte ein Florentiner, daß in der Levante verschiedene Flechten zum Färben benutzt wurden, und zwar eignen sich hierzu Rocella Montagnei und Rocella tinctoria. Die Orseillefärberei wurde lange Zeit hindurch als ein sorgsam gehütetes Geheimnis in Florenz betrieben, später aber wurden auch Flechten aus Skandinavien und den Alpen (Variolaria- und Leca-

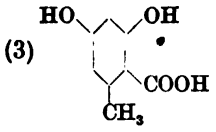
noraarten) zum gleichen Zwecke verwendet. Der Farbstoff kommt auch unter der Bezeichnung Cudbear, Persio und Pourpre française in den Handel.

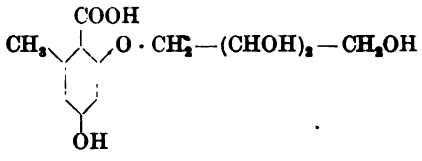
Die Bildung des Farbstoffes erfolgt bei der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf die Flechten in Gegenwart von Ammoniak und Kalk und beruht allem Anschein nach auf der Oxydation des Orzins zum Orzein, einem stickstoffhaltigen Abkömmling des Orzins von unbekannter Konstitution. Orzin ist das symmetrische Dioxytoluol (1), β-Orzin das symmetrische Dioxy-p-Xylol (2). Die Orsellinsäure

(1) 

(2) 

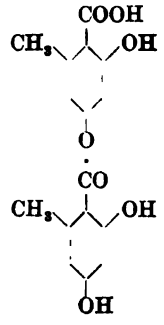
ist nach neuesten Untersuchungen von E. Fischer die Karbonsäure des Orzins von der Konstitution (3). Das Pikroerythrin (4) ist der

(3) 

(4) 

Äther aus Orsellinsäure (3) und Erythrit (5), die Lekanorsäure (6) der Ester aus 2 Mol. Orsellinsäure und die Erythrinsäure der Ester aus 1 Mol. Orsellinsäure und 1 Mol. Pikroerythrin. Alle diese Abkömmlinge des Orzins gehen bei der obenerwähnten Behandlung der Flechten mit Ammoniak und Kalk in Gegenwart des Sauerstoffes der Luft, über das Orzin hinweg, in das stickstoffhaltige Orzein, den Orseillefarbstoff, über. Das Erythrin zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in Orsellinsäure und Pikroerythrin. Durch Kalk, Alkalien oder Soda wird es in Orzin, Erythrit und Kohlensäure zerlegt.

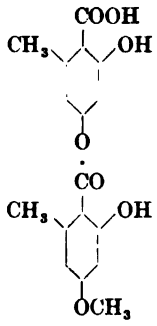
(5) $HO \cdot CH_2 \cdot (CHOH)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$

(6) 

p-Di-Orsellinsäure = Lekanorsäure

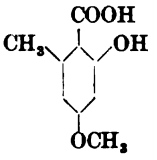
Außer den obengenannten Substanzen sind in den Flechten noch folgende Verbindungen gefunden worden: Die Evernsäure (1) und die Ramalsäure, zwei isomere Methyläther der Lekanorsäure, sowie die Everninsäure (2), der Methyläther der Orsellinsäure. Verwandt mit der Erythrinsäure ist die Barbatinsäure, welche bei der Hydro-

(1)



Evernsäure

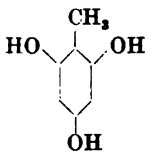
(2)



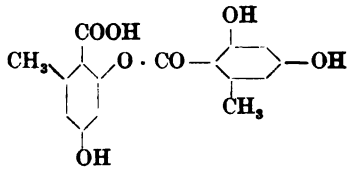
Everninsäure

lyse das β-Orzin liefert, während der Lekanorsäure die Atranorinsäure nahesteht, aus welcher ein Homologes des Phlorogluzins, das Physciol (3) gewonnen wurde. Isomer mit der Lekanorsäure ist die von E. Fischer synthetisch dargestellte o-Di-Orsellinsäure (4).

(3)



(4)



o-Di-Orsellinsäure

Orseille wird meist zum Färben von Wolle und Seide benutzt, weniger im Baumwolldruck. Sie färbt direkt, kann aber auch mit Metallverbindungen Lacke erzeugen, ohne aber ein eigentlicher Beizenfarbstoff zu sein.

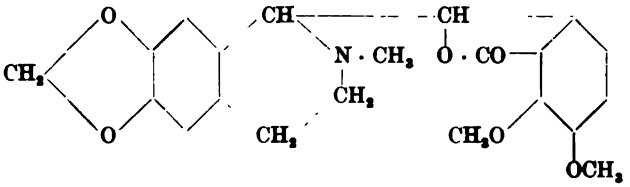
Lackmus.

Aus den gleichen Ausgangsmaterialien, die das Orzin und den Farbstoff der Orseille liefern, erhält man durch längere Gärung in Gegenwart von Ammoniak, Pottasche, Kalk usw. den u. a. in der Maßanalyse als Indikator verwendeten Farbstoff Lackmus, auch Litum oder Tournesol genannt. Der Farbstoff wird heute fast ausschließlich in Holland gewonnen. Beim Behandeln desselben mit Alkohol erhält man außer zwei löslichen Verbindungen, Erythrolein und Erythrolitmin, als wichtigsten Bestandteil das in Alkohol unlösliche Azolitmin.

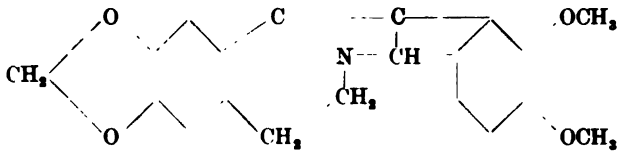
Auffällig ist die noch nicht völlig geklärte Tatsache, daß Lackmus vielfach geringe Mengen von Indigo enthält.

9. Berberin.

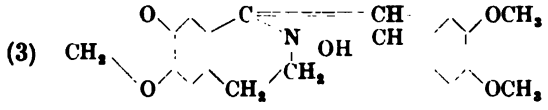
Aus der Berberitze (Sauerdorn, Berberis vulgaris), insbesondere aus der Wurzelrinde, läßt sich ein Farbstoff gewinnen, der zum Färben der Seide und der tannierten Baumwolle benutzt werden kann und durch einen reinen gelben Ton ausgezeichnet ist. Der Farbstoff nimmt eine besondere Stellung dadurch ein, daß er der einzige in der Natur vorkommende ausgeprägt basische Farbstoff ist. Er steht seiner Konstitution nach dem gleichfalls im Sauerdorn enthaltenen, aber zu ganz anderen Zwecken benutzten Alkaloid Hydrastin (1) nahe und ist ebenso wie dieses

(1) 

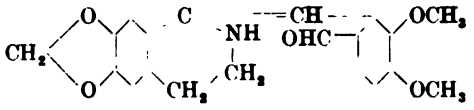
auch in der Wurzel von Hydrastis canadensis enthalten. Wegen seines bitteren Geschmacks wurde es auch als Xanthopikrin bezeichnet. Nach W. H. Perkin kommt dem Berberin die Konstitution (2) zu, nach

(2) 

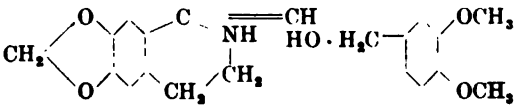
Gadamer und Faltis ist der Farbstoff um 1 Mol. Wasser reicher, und nach Freund kommt ihm dementsprechend die Konstitution (3) zu. —

(3) 

Bemerkenswert ist der leichte Übergang des Berberins in den isomeren Aldehyd Berberinal (4), wobei eine Aufspaltung des einen Pyridin-

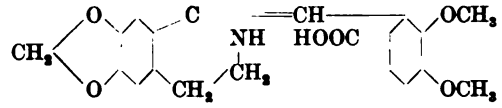
(4) 

ringes anzunehmen ist. Durch Reduktion entsteht aus dem Berberinal das Dihydroberberin (5), ein primärer Alkohol, durch Oxydation

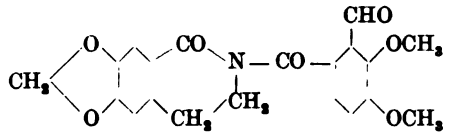
(5) 

das Oxyberberin (1), die entsprechende Karbonsäure. Durch weitere Oxydation erhält man das Berberal (2), das durch hydrolytische Spaltung in Noroxyhydrastinin (3) und Pseudoopiansäure (4) zerfällt.

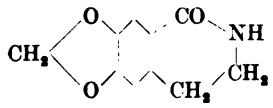
(1)



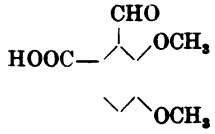
(2)



(3)



(4)



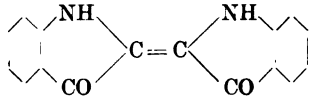
10. Natürliche Indigofarbstoffe.

Im Anschluß an das stickstoffhaltige basische Berberin seien zwei Farbstoffe angeführt, für die gleichfalls der Stickstoffgehalt im besonderen Maße kennzeichnend ist, ohne daß aber damit eine basische Natur des Farbstoffes verknüpft wäre.

Es sind dies der Indigo und der antike Purpur, von denen der eine pflanzlichen, der andere tierischen Ursprunges ist.

Der Indigo (5) findet sich in verschiedenen Indigoferaarten, sowie ferner im Waid (Isatis tinctoria) und im Färberknöterich (Polygonum tinctorium). Über die Bedeutung der Waidkultur, insbesondere für

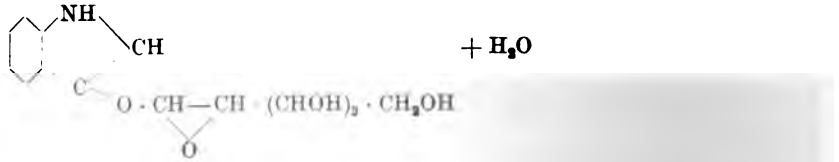
(5)



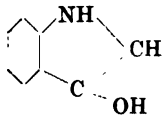
Deutschland, siehe S. 502. Angeblich ist der Gehalt der Indigoferaarten beinahe das Dreißigfache desjenigen des Waids, woraus ohne weiteres die Überlegenheit der tropischen Pflanze über das Produkt der gemäßigten Zone hervorgeht.

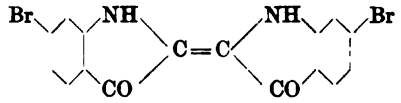
Wie schon bei früherer Gelegenheit erwähnt wurde (siehe S. 453), ist der Pflanzenindigo nicht als solcher, sondern in Form eines Glukosides, des Indikans, in den verschiedenen Pflanzen enthalten. Nach Marchlewski und Radcliffe hat das Indikan die Zusammensetzung (6) und

(6)



zerfällt durch Hydrolyse in Indoxyl (1) und Glukose. Nach neueren Untersuchungen von Perkin und Bloxam kommt dem Indikan die Formel $C_{14}H_{17}O_6N = C_8H_7ON + C_6H_{12}O_6 — H_2O$ zu, und zwar ist auch von ihnen der mit dem Indoxyl verknüpfte Zucker als Glukose festgestellt worden. Beyerinck gibt an, im Waid nicht Indikan, sondern Isatan, ein neues Glukosid, gefunden zu haben. Der Gehalt der Indigoferaarten an Indigo bzw. Indikan ist gewissen Schwankungen unterworfen. Den reichsten Ertrag an Indigo liefert Indigofera arrecta, die Java- oder Natalpflanze, deren Anpflanzung an Stelle der weniger ertragreichen Arten empfohlen wurde, um dem natürlichen Farbstoff

(1) 

(2) 

den Wettbewerb mit dem synthetischen Produkt zu ermöglichen. Ob diese Bemühungen von Erfolg gekrönt sein werden, erscheint unter den heutigen Verhältnissen jedoch sehr zweifelhaft.

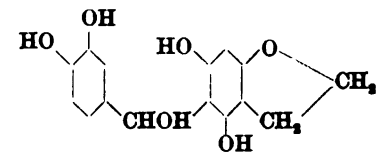
Im hohen Maße überraschend war der von Friedländer entdeckte Zusammenhang zwischen dem Indigo der Pflanze und dem kostbaren, im Altertum hochgeschätzten Purpur der Purpurschnecke. Die Beziehungen zwischen den beiden Farbstoffen sind sogar außerordentlich enge, nachdem von Friedländer festgestellt wurde, daß der antike Purpur als ein Dibromindigo von der Konstitution (2) anzusehen ist. Es würde heute keine besonderen Schwierigkeiten bieten, den antiken Purpur in beliebigen Mengen auf synthetischem Wege zu erzeugen, jedoch liegt dazu keine ausreichende Veranlassung vor, da man Färbungen von gleicher Schönheit und Echtheit auf anderem und einfacherem Wege erzeugen kann. Von höchstem Interesse sind die eigenartigen Vorgänge, die sich bei der Entstehung des Purpurs aus dem gelblichen Sekret der Drüsen abspielen. Vollständig geklärt sind diese Vorgänge zwar noch nicht; es scheint aber aus den bisherigen Untersuchungen hervorzugehen, daß nicht der Sauerstoff der Luft, sondern das Licht eine wichtige Rolle bei der Entstehung des Purpurs spielt, wobei auch vielleicht die Mitwirkung gewisser Enzyme von Wichtigkeit ist.

Die den Purpur liefernden Schnecken gehören zu den Arten Murex und Purpura und finden sich in der gemäßigten und heißen Zone. Bei der Schwierigkeit, diese Schnecken und den Saft der Drüsen zu gewinnen, ist die technische Anwendung des tierischen Farbstoffs heutzutage natürlich ganz ausgeschlossen. Bemerkenswert ist übrigens, daß in Nikaragua auch heute noch der Saft der an der Meeresküste gesammelten Schnecken den Indianern zur Herstellung von purpurartigen Färbungen dient.

11. Catechin.

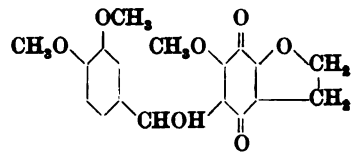
Mit Catechin oder Catechusäure bezeichnet man den Hauptbestandteil des Catechu oder Cachu. Man unterscheidet den echten Cachu aus dem Holz von Acacia mimosa (der beste ist der Bombaycatechu), den Bengalcatechu aus der Areka- oder Betelnuß, der Frucht der Arekapalme, und den Gambircatechu aus den Blättern und Zweigen von Uncaria Gambir und Uncaria acida. Bemerkenswert ist, daß das gereinigte Catechin völlig farblos ist[1]). Bei 100° getrocknet, hat es die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6$, nimmt aber an der Luft leicht 4 Mol. Wasser auf. Das bei 100° getrocknete Präparat ist in Wasser unlöslich, im Gegensatz zu dem wasserhaltigen Catechin. Die Konstitution des Catechins entspricht mit großer Wahrscheinlichkeit der Formel (1). Durch Oxydation des Catechintetramethyläthers

(1)

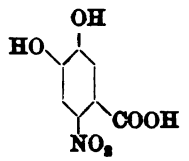


mit kalter Chromsäure entsteht der Catechontrimethyläther (2) und in analoger Weise aus dem Pentamethyläther ein Catechontetramethyläther. Bei der Nitrierung des Catechontrimethyläthers entsteht ein Nitroprodukt, bei dem sich die Nitrogruppe im Benzolrest befindet, was daraus hervorgeht, daß bei der Oxydation dieses Nitroproduktes die Nitroveratrumsäure (3) entsteht. Durch Reduktion

(2)



(3)



des Catechintetramethyläthers geht das Karbinol in das entsprechende Methanderivat: —CHOH— → —CH_2— über. Catechin läßt sich leicht amidieren; jedoch spaltet die so entstandene Verbindung leicht auch wieder Ammoniak ab.

Das Catechin findet im Baumwolldruck Anwendung zur Erzeugung von echten braunen, oliven, grünen und schwarzen Tönen. Die Entstehung dieser Färbungen setzt eine Mitwirkung von Oxydationsmitteln, als welches auch die Luft in Betracht kommt, voraus. In der Regel wendet man, um die Oxydationswirkung zu verstärken, Kaliumbichromat an. Auf der mit Chrom, Aluminium und Eisen gebeizten Wolle entstehen nur schwache und daher wertlose Färbungen. Sehr wichtig hingegen ist das Catechin für die Seidenfärberei, in der es sowohl

[1]) Das Catechin ist daher an sich kein Farbstoff, geht aber durch Oxydation leicht in gefärbte Produkte über.

zum Beschweren als auch, in Verbindung mit Ferrisalzen, zur Erzeugung von Schwarz Anwendung findet.

Aus Acacia wird ein Catechin gewonnen, welches angeblich mit dem aus dem Gambir stammenden isomer, aber nicht identisch ist. Bei der Spaltung mit Alkalien erhält man dieselben Produkte, und bei der Oxydation des Tetramethyläthers wurde u. a. auch Veratrumsäure erhalten.

12. Kino.

Dem Catechin nahe steht das Kino. Dieses wird gewonnen aus Pterocarpus Marsupium durch Eindicken des Saftes, der infolge von Einschnitten in die Rinde ausfließt. In Australien dienen auch Eukalyptusarten demselben Zweck. Die Konstitution des Kinos ist unbekannt.

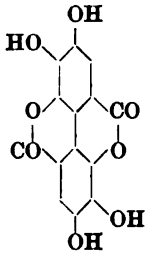
13. Cyanomaclurin.

Große Ähnlichkeit mit dem Catechin hat ferner auch das Cyanomaclurin aus dem Jackholz (Actocarpus integrifolia) von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_6$, dessen Konstitution aber gleichfalls noch nicht mit Sicherheit bekannt ist, das in der Alkalischmelze aber Phloroglucin und β-Resorzylsäure entstehen läßt.

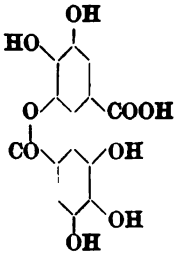
14. Ellagsäure.

Als Begleiterin der Gerbsäure findet sich weit verbreitet die Ellagsäure (1) oder Ellagengerbsäure, welche auch auf synthetischem Wege aus Gallussäure erhalten werden kann, indem aus 2 Mol. Gallussäure zunächst die Digallussäure (2) entsteht, worauf weiterhin unter der

(1)

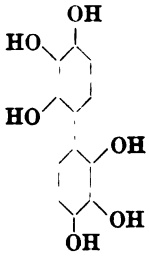


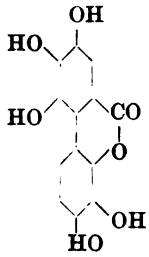
(2)



Einwirkung eines Oxydationsmittels, z. B. As_2O_5, gleichzeitig mit einer Oxydation, eine weitere Anhydrisierung stattfindet. Die Ellagsäure entsteht auch aus dem Gallussäureester durch Kochen mit Soda oder Pottasche oder ferner auch beim Durchleiten von Luft durch die wässerige Lösung in Gegenwart von Ammoniak sowie durch Oxydation der Gallussäure, in Eisessig gelöst, mittels Kaliumpersulfat und Schwefelsäure.

In der Alkalischmelze entsteht aus Ellagsäure das Hexaoxybiphenyl (1), auf S. 536; beim kurzen Kochen mit Kalilauge läßt sich als Zwischenprodukt ein innerer Ester der Formel (2), auf S. 536, isolieren. Die Salze der Ellagsäure sind gefärbt und scheinen sich leicht weiter zu verändern. — Der Farbstoff zieht besonders gut auf Chrombeize.

(1) 

(2) 

Ähnlich der Gallussäure verhalten sich andere Oxybenzoesäuren, indem sie durch einen Oxydationsprozeß in Diphenylderivate übergehen unter gleichzeitiger Laktonbildung und eventuell weiterer Hydroxylierung. Eine solche Hydroxylierung findet auch bei der Gallussäure bzw. der Ellagsäure statt unter Bildung von Flavellagsäure.

Zum Schlusse seien noch einige Farbstoffe angeführt, deren Konstitution gleichfalls mehr oder minder unbekannt ist, die aber dennoch auf Grund ihrer früheren oder gegenwärtigen Anwendung ein gewisses Interesse verdienen.

15. Orlean.

Der Farbstoff wird gewonnen aus dem Samen von Bixa orellana, und zwar aus der die Samenkörner umgebenden wachsartigen Schicht. Der Farbstoff stammt teils aus Ostindien (Bengal), teils aus Südamerika (Cayenne). Der Gehalt des Handelsproduktes an Farbstoff ist starken Schwankungen unterworfen. Er beträgt in der Regel 5—6%. In manchen Sorten soll er neuerdings erheblich höher sein. Ein an Farbstoff besonders reiches Produkt erscheint unter dem Namen Bixin im Handel.

Orlean wird, außer zum Färben von Nahrungsmitteln, in der Baumwoll- und Seidenfärberei benutzt zur Erzeugung gelbstichig-roter Färbungen. Auffallend ist die Affinität des Farbstoffes zur pflanzlichen Faser, obwohl man immerhin echtere Färbungen erhält nach vorheriger Beize mit Zinnsalzen; jedoch ermangeln auch diese Färbungen der Lichtechtheit.

16. Saflor.

Er wird gewonnen aus den getrockneten Blumenblättern der Färberdistel (Carthamus tinctorius). Die Pflanze gedeiht in subtropischen, aber auch in gemäßigten Klimaten und wurde in früheren Jahrhunderten auch in Deutschland (Thüringen) in großer Menge angebaut. Von den beiden, in den Blumenblättern enthaltenen Farbstoffen ist nur der eine, rote, von technischem Wert, während der andere, gelbliche, wegen seiner mangelnden Echtheit unbrauchbar ist. Beide unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Wasser, und zwar ist der unechte, gelbe, wesentlich leichter löslich, aber in größerer Menge in der Pflanze enthalten. Der schwerlösliche rote Bestandteil wird als Karthamin bezeichnet. Im Handel erscheint der Farbstoff unter dem Namen Saflor-

karmin und findet gegenwärtig vor allem als Malerfarbe und Schminke Anwendung, weniger zum Färben von Textilstoffen, obwohl er früher in der Seiden- und auch in der Baumwollfärberei benutzt wurde, da er, ähnlich wie oben bei Orlean erwähnt, eine ausgesprochene Verwandtschaft für die pflanzliche Faser besitzt. Heute ist das Karthamin infolge seiner Unechtheit gegenüber Alkali und Licht durch bessere, künstliche Farbstoffe verdrängt.

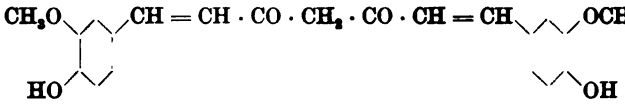
17. Safran.

Nicht zu verwechseln mit dem Saflor ist der Safran, welcher die getrockneten Narben von Crocus sativus darstellt. Die Pflanze wurde besonders im Orient und im südlichen Europa angebaut und enthält den Farbstoff (Crocetin) in Form eines Glukosides (Crocin), das durch Spaltung in das eigentliche färbende Prinzip, das Crocetin, und Zucker, wahrscheinlich Glukose, zerfällt. Das Crocetin ist ein Beizenfarbstoff, der auf Zinnbeize ein trübes Grüngelb liefert, das durch Ammoniak in ein reineres, gegen Seife und Licht widerstandsfähigeres Goldgelb umschlägt.

18. Curcumin.

Ein weiterer Farbstoff von besonderem Interesse ist das Curcumin aus dem Rhizom des gelben Ingwers (Curcuma tinctoria), welcher in China, Indien und Java angebaut wird. Der Farbstoff dient einerseits als Indikator, weil die bräunlichrote alkalische Lösung beim Übersättigen mit Säure nach Gelb umschlägt, und andererseits besitzt er, ähnlich wie Orlean und Saflor, eine ausgesprochene Affinität zur

(1)



pflanzlichen Faser, weshalb er trotz seiner im übrigen mangelhaften Echtheit zum Färben von Textilstoffen, insbesondere Baumwolle, aber auch Seide, benutzt wird. Nebenbei wird er auch zum Färben von Lebensmitteln verwendet. Nähere Untersuchungen haben ergeben, daß der Farbstoff bezüglich seiner Konstitution dem Dimethoxydioxydicinnamoylmethan (1) nahesteht.

19. Chinesischgrün oder Chinagrün.

Dieser Farbstoff, auch Lokao genannt, ist deshalb von Bedeutung, weil er wohl der einzige natürliche grüne Baumwollfarbstoff sein dürfte. In ihm liegt anscheinend ein Glukosid vor, dessen Zuckerkomponente nach dem Farbstoff als Lokaose bezeichnet wird. Der Farbstoff zeigt auch Eigenschaften, die ihn den Küpenfarbstoffen nahestellen, indem er in reduziertem Zustande auf Baumwolle zieht, wobei allerdings nicht ein Grün, sondern ein Blau entsteht.

Register.

Ablösen des Farbstoffes (von der Faser) 116, 277.
Abrußen 383.
Absorption (von Strahlen) 241.
Absorptionsbänder 242.
Absorptionskurven 242f.
Absorptionsspektrum 242.
Absorptionsstreifen 242f.
Aceanthrenchinon 485.
Acenaphthen 35f., 50, 451.
Acenaphthenchinon 50, 452, 476.
Acetaminogruppe 288.
Acetanilid 158.
Acetessigester 249, 391.
Acetyl-Aceton 248.
Acetylen-bis-thiosalicylsäure 474.
Acetyl-p-Phenylendiamin 376.
Acetylrest 288, 387.
Additionsfähigkeit 395.
Adrianopelrot 319.
Affinität zwischen Spinnfaser und Farbstoff 274, 291, 433, 495.
Akridin 56, 308.
Akridinfarbstoffe 308ff.
Akridingelb 310.
Akridiniumchlorid 309.
Akridinkern 308.
Akridinorange 310.
Akridol 308.
Akridonderivate 344.
Aldehyde 226f., 294.
Algolblau CF, 3 G, K 487.
— bordeaux 3 B 494.
— brillantorange FR 495.
— — violett R, 2 B 495.
Algolfarbstoffe 344.
Algolgelb 3 G, R, WG 495.
— grau B 487.
— grün B 487.
— orange R 494.
— rot B 490, 493.
— — 5 G 495.
— — R extra 495.
— rosa R 495.
Algolscharlach S 495.
— violett B 495.
Alizarin 318, 320, 322f., 334.
— S 325.
Alizarinastrol 341.
Alizarinblau 320, 330, 343.
— S 330.
Alizarinblaugrün 320, 330.
Alizarinbordeaux 334, 341.
Alizarinbraun 326, 335.
Alizarincyanin 320.
— G 336.
— R 335.
— 3 R 330.
Alizarincyaningrün 340.
Alizarindirektblau 339.
Alizarindirektviolett 340.
Alizarindunkelgrün 333.
Alizarinfarbstoffe 317ff.
Alizaringelb 382.
Alizaringelb A 345.
Alizaringelb C 345.
Alizarin (Gelbstich) 319.
Alizaringranat 326, 335.
Alizaringrün 304, 320, 330, 419.
— S 343.
Alizarinindigblau 320, 330.
Alizarinindigo 3 R 485.
— G 485.
Alizarinirisol 340.
Alizarinmarron 335.
Alizarinorange 320, 326, 335.
Alizarinreinblau 340.
Alizarinrot = Alizarin.
Alizarin (Rotstich) 319.
Alizarinsaphirol B 336, 338.
— SE 338.
Alizarinsäureblau 339.
Alizarinsäureschwarz SN 386.
Alizarinschwarz 168, 332.
— P 343.
Alizarinstellung 323.
Alizarinsulfonsäure 325.
Alizarinviolett 304.

Alizarinviridin 341.
Alkalibeständigkeit 279.
Alkaliblau 292.
Alkalischmelze 204, 208.
Alkanna 528.
Alkohole 226.
Alkylierung 223, 355.
Aluminiumalizarinlack 276.
Aluminiumbeize 276.
Ameisensäurechlorid 229.
Amethystviolett 411.
Amidierung 192, 335.
Amidonaphtholrot 6 B 360.
Amine 179ff.
Amino-Acetanilid 376.
β-Aminoalizarin 335.
3-Aminoalizarin 335.
4-Aminoalizarin 326, 333, 335, 343.
Aminoanthrachinone 336, 341.
α-Aminoanthrachinon 333, 486.
β-Aminoanthrachinon 86, 333, 446, 486.
Amino-Anthrachinonsulfonsäuren 337.
Aminoazobenzol 353, 359.
p-Aminoazobenzol 364.
Aminoazobenzoldisulfonsäure 365.
Aminoazobenzolmonosulfonsäure 219f.
o-Aminoazofarbstoffe 405.
p-Aminoazofarbstoffe 355, 357, 403.
Aminoazonaphthalin 217.
Aminoazonaphthalinsulfonsäure 369.
Aminoazotoluol 187, 359.
p-Aminoazoverbindungen 187.
Aminoazoverbindungen 220.
p-Aminobenzaldehyd 231, 283, 312.
o-Aminobenzoesäure = Anthranilsäure.
p-Aminobenzoesäure 284.
Aminobenzolsulfonsäuren 117, 162f.
p-Aminobenzylalkohol 281, 283.
p-Aminobenzylanilin 285.
p-Aminobenzylanilinbasen 282.
Aminobromtoluidoanthrachinonsulfonsäuren 339.
m-Aminodimethylanilin 310.
p-Aminodimethylanilin 428f.
p-Aminodimethylanilinthiosulfonsäure 426.
p-Aminodiphenylamin 409f., 501.
o-Aminodiphenylaminchlorhydrat 400.
Aminoessigsäure 461.
Aminofuchsonimoniumchloride 278.
Aminoformofluorim 297.
Aminogruppe 245, 278.
Amino-G-Salz 135, 137.
Aminokresole 416.
Aminomonoazofarbstoffe 364.
Aminonaphtholdisulfonsäuren 147.
1, 8, 3, 6-Aminonaphtholdisulfonsäure „H" 112f., 363.
1, 8, 4, 6-Aminonaphtholdisulfonsäure „K" 112.
Aminonaphthole 416.
1, 6- und 1, 7-Aminonaphthole 497.
Aminonaphtholsulfonsäuren 108, 385.
1, 2, 4-Aminonaphtholsulfonsäure 145.
1, 8, 4-Aminonaphtholsulfonsäure 108, 169, 205.
1, 8, 5-Aminonaphtholsulfonsäure 169.
2, 3, 6-Aminonaphtholsulfonsäure 384.
2, 5, 1-Aminonaphtholsulfonsäure 139.
2, 8, 6-Aminonaphtholsulfonsäure 135.
1, 2, 6-Aminonaphtholsulfonsäure 419.
Aminonaphthophenazine = Rosinduline.
Aminonitroverbindungen 347.
Aminooxyanthrachinone 337.
Aminooxyanthrachinonfarbstoffe 338ff.
Aminooxyanthrahydrochinone 338.
Aminooxydiphenylmethane 307.
1, 2-Aminooxy-5, 8-Naphthochinonimin 332.
3, 6-Aminooxythionaphthen 484.
Aminophenole 187.
m-Aminophenol 416, 501.
o-Aminophenol 98, 384.
p-Aminophenol 98, 182, 394.
Aminophenolsulfonsäuren 120.
m-Aminophenyltolylamin 311.
Aminosalicylsäure 370, 386.
Aminosulfonsäuren 117ff.
Aminotetraoxyanthrachinon 336.
3-Aminothionaphthen 472.
Aminotriphenylmethanfarbstoffe 278ff.
Aminoxanthyliumchlorid 297.
Ammoniak 19, 21, 23, 46ff.
Ammoniakwasser 16, 19ff.
Ammoniumbase 278.
Ammoniumsulfit 189ff.
Ammonsulfat 9f., 23, 26.
Amphi-Chinon 250.
Angström-Einheiten 241.
Anhydrobrasilsäure 516.
Anhydroformaldehydanilin 285.
Anilidoaposafranin 409.
Anilidomalonester 464.
Anilin 179ff.
Anilin für Blau 289.
— für Rot 289.
Anilinbisulfat 119.
Anilinblau 278, 289, 293.
Anilinschwarz 409f., 498f.
Anilin-o-Sulfonsäure 144.
o-Anisidin 356.
Anisolin 306.
Anlagerungen 282.
Anthracen 24, 51, 60f., 243, 319, 324.
Anthracenblau 326, 331, 335.

Anthracenblau WR 335.
Anthracenbraun 321, 332, 334.
Anthracenchromschwarz 384.
Anthracenfarbstoffe 526.
Anthracengelb 345, 382.
Anthracengrün 304.
Anthracenöl 24ff., 37.
Anthracenrot 382.
Anthracensäurebraunmarken 383.
Anthracenviolett 303.
Anthrachinon 60f., 318, 324, 504.
Anthrachinonazine 399.
Anthrachinonblau 341.
Anthrachinonchinoline 342.
Anthrachinondisulfonsäuren 324f.
1, 5-Anthrachinondisulfonsäure 336.
1, 8-Anthrachinondisulfonsäure 336.
2, 6-Anthrachinondisulfonsäure 324.
2, 7-Anthrachinondisulfonsäure 324.
Anthrachinonhydroazin 486.
Anthrachinonmonosulfonsäure 319.
α-Anthrachinonmonosulfonsäure 324, 336.
β-Anthrachinonmonosulfonsäure 327, 336.
Anthrachinonpyridone = Anthrapyridone.
Anthrachinonschwarz 434.
Anthrachinon-β-Sulfonsäure 327, 336.
Anthrachinonviolett 326, 340.
Anthrachryson 322, 334.
Anthrachrysondisulfonsäure 335.
Anthradichinone 330.
Anthraflavinsäure 334, 339.
Anthraflavon G 488.
Anthragallol 321, 334.
Anthrahydrochinonderivate 338, 486.
Anthranildiessigsäure 460.
Anthranilsäure 142, 200, 202, 234, 236, 456, 460.
Anthrapurpurin 319.
Anthrapyridinfarbstoffe 490.
Anthrapyridone 344, 490.
Anthrapyrimidine 491.
Anthrapyrimidone 491.
Anthrarufin 333f.
Anthrarufinbordeaux 334, 410.
Anthrarufindisulfonsäure 335.
Anthrazylchromgrün 385.
α-Anthrol 450.
Antidiazohydrat 215.
Antimon 291.
Antimonlactate 498.
Antimonsalze 498.
Antimontannat 498.
Apigenin 507f.
Apiin 508.
Apiose 508.
Apocyanin 316f.
Aposafranin 399.
Arnikagelb 390.
Arsensäure 286.
Arylaminoanthrachinonfarbstoffe 337f.
Arylchinondiimine 249.
ms-Aryl-Diaminodiphenazoniumverbindungen 400.
Arylhydrazine 222.
β-Arylhydroxylamine 181.
Arylidoanthrachinone 337, 344.
Arylidoanthrahydrochinone 338.
Arylido-Indamine 181.
Arylido-Leukindamine 401.
1, 8-Arylidonaphthalinsulfonsäuren 139.
Arylmercaptane 472.
Arylthioglykolsäure 472.
Äthylen-bis-Anthranilsäure 467.
Äthylengruppe 265f.
Atranorinsäure 530.
Ätzen 381.
Auraminbase 295.
Auramine 250, 295.
Aurantia 347.
Auronalschwarz 437.
Ausfärben 273ff.
Aussalzen 148.
Auxochrom 246, 424.
Auxochrome Gruppen 245, 268, 278, 351, 354, 356, 506.
Auxochrome Substituenten 246.
Avignonkörner 511.
Azeton 248.
Azetyl-Azeton 248.
Aziform 255.
Azinfarbstoffe 398.
Azinring 398.
Azinsynthesen 400ff.
Azoalizarinbordeaux 382.
Azoalizarinschwarz 383.
Azobenzol 180, 183, 244, 268f.
Azocochenille 360.
Azodiazoverbindungen 219.
Azofarbstoffe 351, 496.
o-Azofarbstoffe 357.
p-Azofarbstoffe 357.
Azofarbstoffkomponenten 354.
Azoformel 270.
Azogenrot = Azophorrot.
Azogruppe 244, 268, 351, 354.
Azokarmin G 413.
Azokomponenten 213, 354.
Azomethan 268.
Azomethin 264.
Azophenin 407ff., 413.
Azophorrot = diazot. p-Nitranilin.
Azoxybenzol 183.
Azoxystufe 180.

Azoxoniumverbindungen 415ff.
Azthioniumverbindungen 424ff.
Azylrest 288, 355.

Backprozeß 97, 119.
Badische Säure 133.
Barbatinsäure 530.
Basische Farbstoffe 275.
Basler Blau 412.
Bathochrome Substituenten 245.
Baumwollbeizen 275.
Baumwollblau 293.
Baumwollbraun 442.
Baumwolle 274.
Baumwollfarbstoffe 275.
Baumwollgelb 383, 388.
Baumwollschwarz 442.
Bayersche Säure = Croceinsäure.
Beizen 275, 291.
Beizenfarbstoffe 271, 290, 304, 323, 349, 420, 430, 506.
Beizenfärbungen 275.
Beizengelb 382.
Beizenziehende Azofarbstoffe 382.
Beizfärbevermögen 323.
Benzalchlorid 83, 228.
Benzaldehyd 74, 83f., 228, 301, 307, 310.
Benzaldehydsulfonsäuren 88.
Benzaldoxime 230.
Benzanthron 343, 487.
Benzanthronfarbstoffe 489.
Benzanthronchinolin 343, 490.
Benzhydrol 283.
Benzidin 180, 361.
Benzochinon 248, 447.
Benzochinondioxim 175.
Benzochinonmonooxim 171.
Benzochinonoxim = Nitrosophenol.
Benzoechtrose 388.
Benzoechtscharlach 388.
Benzoesäure 83, 237, 321.
Benzoflavin 310.
Benzograu 373, 378.
Benzoide Lagerung 248.
Benzoindigblau 379.
Benzol 3, 5, 23, 30, 49, 57, 243.
Benzoldiazoniumchlorid 214ff.
Benzoldisulfonsäure 93, 209.
Benzolsulfonsäure 93.
Benzonitril 56, 236.
Benzonitrol = diazot. p-Nitranilin.
Benzoorange 383.
Benzoltheorie 61ff.
Benzophenon 248.
Benzophenonchlorid 261.
Benzophenonimin 295.
Benzopurpurin 365.
Benzopyron 299.
Benzoschwarzblau 379.
Benzothiazol 434.
Benzotrichlorid 83, 237, 307, 317.
Benzoyl-α-Amino-Anthrachinon 495.
Benzylalkohol 83, 226.
Benzylchlorid 69, 83.
Benzylgruppe 292.
Benzylidenanilin 265.
Berberal 532.
Berberin 531.
Berberinal 531.
Berberitze 531.
Bernsteinsäure 301.
Bernsteinsäureanhydrid 307.
Bichromatschwarz 499f.
Biebricher Scharlach 359, 364f., 369.
— Patentschwarz 370.
Bindschedlers Grün 428.
Bis-Chinonimin 331f.
Bis-Chinonoxim 331, 349.
Bisindoxyl 467.
Bismarckbraun 367.
Bisthionaphthenfarbstoffe 483.
Bisthiosalicylsäure 440, 470.
Bisulfit 190ff.
Bisulfitverbindungen 330.
Bittermandelölgrün 268.
Bixin 536.
Blauholz 515.
Blauöl 289.
Blausäure 230.
Blauschwarz N 369.
Bordeaux 359, 369.
Borsäure 329.
Brasan 519.
Brasilein 519.
Brasilienholz 510.
Brasilin 515ff.
Brasilinsäure 518.
Brasilintrimethyläther 516.
Brasilsäure 518.
Braunstein 330.
Brechbarkeit 240.
Brechweinstein 291, 498.
Brenzcatechin 249.
Brikettpech 35.
Brillantalizarinblau 430, 432.
Brillantdianilblau 294.
Brillantgelb 368.
Brillantgrün 287, 290.
Brillantindigo BASF B, 2B, 4B, G, 4G 481.
Brillantreinblau 294.
Brillantschwarz 369.
Bromanthrachinone 85.
Bromierung 66, 477.
Bromkarmine 522.
α-Bromkarmin 523.

β-Bromkarmin 523.
Brom-N-Methyl-Anthrachinonpyridon 490.
Brönner Säure 135.
Brückensauerstoff 297.
Brückenstickstoff 309.

Cachou 534.
Cachou de Laval 433, 441.
Carbinolbasen 279.
Carbinolverbindungen 293.
Carbonsäuren 233ff.
Carbonylgruppe 247.
Carboxylgruppe (in o-Stellung) 237.
o-Carboxyphenylthioglykolsäure 470.
Catechin 534.
Catechintetramethyläther 534.
Catechontrimethyläther 534.
Catechu 534.
Catechusäure 534.
Cedriret 250, 451.
Chalkone 512ff.
Chicagoblau 366.
Chicagoorange G 390.
Chinagrün 537.
Chinaldin 43, 55, 313.
Chinalizarin = Alizarinbordeaux.
Chinesischgrün 537.
Chinhydron 253f.
Chinin 4f.
Chinizarin 322, 334, 338.
Chinoide Formen 269f.
Chinokarboniumsalze 262.
Chinolin 37, 43, 55, 309.
Chinolinbasen 314.
Chinolinbildung 320, 342f.
Chinolinblau 316f.
Chinolinfarbstoffe 308ff.
Chinolingelb 313.
Chinolinrot 317.
Chinolinsynthese 320.
α-Chinolon 315.
γ-Chinolon 315.
Chinolone 315.
β-Chinolylindandion 313.
Chinon 393.
Chinondiimin 147, 249, 393, 401.
Chinondiiminderivate 249.
Chinondioxim 254.
Chinone 248f., 267.
o-Chinone 249.
Chinongruppen 248.
Chinonimine 249.
Chinoniminfarbstoffe 393ff.
Chinonmonoimine 249, 393.
Chinonmonooxim 254.
Chinonoxime 347.
Chinonoximfarbstoffe = Nitrosophenole.
Chinophthalon 313.
Chloratschwarz 499f.
Chlorbenzol 71, 73.
o-Chlorbenzylchlorid 177, 457.
Chlordinitrobenzol 81, 162.
Chlorieren 66f.
Chloressigsäure 460.
Chlorfluoresceine 303.
Chlorierung 66f.
Chlorkohlenoxyd 231.
Chlornaphthalinsulfonsäuren 83.
p-Chlor-α-Naphthol 451.
Chlornaphthylaminsulfonsäuren 385.
Chlornitrobenzole 161f.
Chloroform 230.
p-Chlorphenol 67.
Chlorphthalsäuren 303.
Chlorsulfonsäure 91f., 125, 129, 140, 324.
Chlorzink 429.
Chlorzinn-Benzaurin 299.
Chromazurin 423.
Chrombeizen 382f.
Chromechtgelb 382.
Chromheliotrop 421.
Chromlacke 382f.
Chromocyanin V oder BVS 420.
Chromogen I = Chromotropsäure.
Chromogene 244, 246, 269, 277, 296, 351, 356, 399, 415, 424, 506.
Chromoisomerie 256f.
Chromophore 246, 398, 415.
Chromophore Gruppen 244, 356, 506.
Chromosalze 255.
Chromotrop 2 R 360.
Chromotropie 256.
Chromotropsäure 114f., 205, 207.
Chrompatentgrünmarken 386.
Chromsäure, Salze der 382ff.
Chromviolett 290.
Chrysamingelb G 303.
Chrysanilsäure 479.
Chrysarobin 528.
Chrysazin 333f.
Chrysazindisulfonsäure 335.
Chrysen 51.
Chrysin 507.
Chrysoidin 359.
Chrysophanein 528.
Chrysophansäure 528.
Chrysophenin 368.
Cibablau 2 B 481.
— — G 481.
— bordeaux B 483.
— grau 484.
— grün G 482.
— heliotrop B 482.
— orange G 485.

Cibarot B 483.
— — G 484.
— — R 485.
— scharlach G 485.
— violett, A, B, 3 B, R 484.
Cibanonblau 3 G 496.
— gelb R 496.
— orange R 496.
— schwarz B 496.
Clayton-Schwarz 438.
Coccin 359.
Coccinin 522.
Coccinon 525.
α-Coccinsäure 523.
β-Coccinsäure 524.
Cochenille 522.
Cochenillerot 359.
Cochenillesäure 523.
Corein 2 R 422.
Cöroxen 493.
Cöroxoniumverbindungen 492.
Cörthioniumverbindungen 492.
Cörulein 303f., 493.
Cörulignon 451, 479.
Cresidin 356.
Croceinsäure 126.
Croceinscharlach 359f., 369.
Crocetin 537.
Crocin 537.
Crumpsallgelb 382.
Cudbear 529.
ψ-Cumidin 225.
Curcumin 389f., 537.
Cyananthren 490.
Cyanine 314, 316, 451.
ω-Cyanmethylanthranilsäure 461.
Cyanomaclurin 535.
Cyanosin 303.
Cyanphenylthioglykolsäure 472.

Dachlack 35.
Dahlsche Disulfonsäuren II und III 130.
Dahlsche Säure I 133.
Dehydrobrasilsäure 516.
Dehydroindigo 478.
Dehydrothiotoluidin 434f.
Delphinblau 423.
Destillationskokerei 3ff.
Diacetylindoxyl 462.
Dialkyl-m-Aminophenole 305, 307.
Diäthyl-m-Aminophenol 305.
Diäthylfisetol 509.
Diäthylprotocatechusäure 509.
Diäthylrhodamin, symm. 306.
Diamantgelb G 382.
Diamantgrün 370.
Diamantschwarz F 370.
— PV 384.
Diaminbronze 378.
Diaminbrillantblau 366.
m-Diamine 358, 403f.
o-Diamine 359, 405.
p-Diamine 187, 359, 361, 394.
Diaminechtrot F 365.
Diamingelb N 383.
Diamingoldgelb 368.
Diamingrün 375.
— G 372.
Diamino-Anthrachinone 337.
1, 2-Diamino-Anthrachinon 486f.
1, 5-Diamino-Anthrachinon 333, 335, 487.
1, 8-Diamino-Anthrachinon 333, 335, 487.
Diamino-Anthrachrysondisulfonsäure 334f.
Diamino-Anthrarufin 334.
Diaminoanthrarufindisulfonsäure 336.
Diaminobenzhydrole 332.
Diaminobenzophenone 331f.
Diaminodiarylmethane 285.
p-Diaminodimethylcarbazol 497.
Diamino-Dioxyanthrachinondisulfonsäuren 335.
4, 8-Diamino-1, 5-Dioxyanthrachinon-2, 6-Disulfonsäure 336.
Diaminodiphenazine = Eurhodine.
Diaminodiphenyl = Benzidin.
p-Diaminodiphenylamin 497.
p-Diaminodiphenylharnstoff 388.
Diaminodiphenylmethane 282, 285.
Diaminofuchsonimin 279.
Diaminofuchsonimoniumchlorid 278.
2, 6-Diaminophenol-4-Sulfonsäure 386.
p-Diaminostilbendisulfonsäure 368.
1, 5-Diamino-2, 4, 6, 8-tetraoxyanthrachinon 331.
Diaminotrimethylfuchsonimoniumchlorid 278.
Diaminotriphenylmethanfarbstoffe 278, 292.
Diaminreinblau 366.
Diaminschwarz RO 365.
— HW 377.
p-Diaminthiosulfonsäure 428.
Diaminviolett N 365.
Dianilgelb R 398.
— 2 R 392.
Dianisidin 373, 497.
Dianthrachinonylamine 341.
Dianthrimide 493.
Diazetyl 248f.
Diazetyldimethylmethan 248.
Diazoaminobenzol 353.
Diazoaminoverbindungen 213, 355, 357.
Diazoanthranilsäure 470.

Diazoazosulfonsäuren 219.
Diazoazoverbindungen 219.
Diazobenzolsäure 174.
Diazoblauschwarz RS 379.
Diazodisulfid 470.
Diazokomponenten 354.
Diazonaphthionsäure 218.
Diazonaphtholsulfonsäuren 385.
Diazoniumchloride 213.
Diazoniumverbindungen 76f., 206f., 213, 220f.
Diazoniumsalze 76f.
Diazoniumsulfat 221.
Diazooxyverbindungen 214, 353f.
Diazosulfide 143.
Diazosulfonat 221.
Diazotierbarkeit 363f.
Diazotierung 217, 220, 352.
— auf der Faser 380.
Diazotierungsprobe 218f.
Diazoverbindungen = Diazoniumverbindungen.
Diazoxanthogenate 142.
Dibenzalaceton 248, 260.
1, 3-Dibrom-2-Aminoanthrachinon 487.
2, 4-Dibrom-α-Aminoanthrachinon 340.
Dibromfluorescein 302.
Dibromindigo 481.
Dibromisatin 482.
α-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen 484.
Dichinone 330f..
Dichlorbenzidin 366.
Dichloressigsäure 464.
Dichlorphthalsäure 303.
Digallussäure 535.
Dihalogenanthrachinone 341.
Dihydroakridin 308.
Dihydroanthrachinonazinfarbstoffe = Indanthrene.
N-Dihydroanthrahydrochinonazin 486.
Dihydroberberin 531.
Dihydrobrasilinsäurelacton 518.
Dihydrobrasilsäure 516.
o-Diimine 402.
p-Diimine 395.
Diketodihydrothionaphthen 475.
p-Dimethylaminobenzoylchlorid 284.
Dimethyl-m-Aminophenol 307.
Dimethylanilin 157.
Dimethylanilin-m-Sulfonsäure 97.
Dimethylchinondiimin 249.
Dimethylfulven 266.
as-Dimethyl-p-Phenylendiamin 429.
Dimethylpyron 248.
Dinaphthazoxoniumfarbstoffe 415.
Dinaphthochinonimin = Bisnaphthochinonimin 332.
ββ-Dinaphthylamin 198.
Dinitro-p-Aminodiphenylamin 436.
Dinitro-Anthrachinone 320, 433.
1, 5-Dinitro-Anthrachinon 320, 326, 332.
1, 8-Dinitro-Anthrachinon 326, 331f.
Dinitroanthraflavin-Disulfonsäure 339.
Dinitroanthrarufindisulfonsäure 335.
Dinitroäthan 255.
m-Dinitrobenzol 161, 177.
p-Dinitrobenzol 175.
Dinitrochlorbenzol 81, 162.
Dinitrodibenzyldisulfonsäure 390.
Dinitrodiphenylamin 85.
Dinitrofarbstoffe 347.
Dinitro-m-Kresol 43.
Dinitronaphthaline 433.
1, 3-Dinitronaphthalin 168.
1, 5-Dinitronaphthalin 168, 331f.
1, 8-Dinitronaphthalin 140, 168ff., 179.
Dinitronaphthalinsulfonsäure 140.
Dinitronaphthol 122.
2, 4-Dinitro-α-Naphthol 348.
2, 4-Dinitronaphthol-7-Sulfonsäure 349.
o, p-Dinitro-p-oxydiphenylamin 436.
2, 4-Dinitrophenol 160, 437.
Dinitrosoresorcin 173, 349.
Dinitrosostilbendisulfonsäure 390.
2, 4-Dinitrotoluol 165, 179.
2, 6-Dinitrotoluol 165.
Dioxin 350.
Dioxyanthrachinone 334.
m-Dioxy-Anthrachinon 334.
1, 2-Dioxyanthrachinon 318, 328, 334.
1, 3-Dioxyanthrachinon 318, 334.
1, 4-Dioxyanthrachinon 334.
1, 5-Dioxyanthrachinon 333f.
1, 8-Dioxyanthrachinon 333f.
2, 3-Dioxyanthrachinon 323, 334.
2, 6-Dioxyanthrachinon 334.
2, 7-Dioxyanthrachinon 334.
1, 2-Dioxyanthrachinonchinolin 342.
Dioxyanthradichinon 336.
1, 3, 5-Dioxybenzoesäure 322.
1, 2-Dioxyanthrahydrochinon 328.
2, 8-Dioxy-1, 5-Dinitrosonaphthalin 332.
Dioxydiphenazine = Eurhodole.
Dioxydiphenylmethan 296.
1, 3-Dioxyflavon 507.
Dioxyfuchsone 290.
Dioxy-Indamine 416f.
Dioxy-Indophenole 416f.
Dioxynaphthaline 107, 109, 111, 173.
peri-Dioxynaphthalinazofarbstoffe 115, 360.
Dioxynaphthalinsulfonsäuren 205.
1, 8, 4-Dioxynaphthalinsulfonsäure 370.
1, 8, 3, 6-Dioxynaphthalinsulfonsäure 114.

1, 2-Dioxy-5, 8-Naphthochinon 332.
Dioxy-S-Säure 211.
Dioxyweinsäure 391.
Dioxyxanthen 301.
1, 7-Dioxyxanthon 507.
Diphenazine 399.
Diphenazoxoniumfarbstoffe 415.
Diphenazthioniumverbindungen 424f.
Diphenochinon 256.
Diphenoxazine 415.
Diphenyl 76.
Diphenylamin 436.
Diphenylaminblau 289.
Diphenylchrysoin 390.
Diphenylechtgelb 390.
Diphenylmethanfarbstoffe 277, 294.
Diphenylmethylendiamin 285.
Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe 294.
Diphenylpyron 248.
Diphenylrosanilin 289.
Diphenylschwarzbase 501.
Diphenylthioharnstoff 465.
Diphenyltolylmethanderivate 281.
Diphenylzitronin G 390.
Direktgelb CRG 368.
Direktorange 389.
Direktschwarz 377.
Disazofarbstoffe 361, 374.
o, p-Disazofarbstoffe 357.
ψ-Disazofarbstoffe 388.
Disulfidform 435.
Disulfidschwefel 433.
1, 2, 4-Disulfonsäure 150.
2, 6-Disulfonsäure 324.
2, 7-Disulfonsäure 324.
Dithiosalicylsäure = Bisthiosalicylsäure.
Ditolazoxoniumfarbstoffe 415.
Di-Toluido-Anthrachinondisulfonsäure = Alizarincyaningrün.
1, 4-Di-p-Toluidoleukoanthrachinon 338.
Ditoluthiazine 424.
Dizyclopentadien 48.

Echtgelb 359.
Echtgrün 349.
Echtheit 274.
Echtneutralviolett B 404.
Echtrot 359.
— C 359.
Echtsäureblau 306.
Echtsäureviolett 306.
Echtschwarz 421.
— H 436.
Egalisierfarbstoffe 211, 410, 413f.
Egalisierungsvermögen 115f.
Einbadverfahren 383.
Einfachstes Indulin 409.
Eisenchlorür 185f.
Eisenfeilspäne 184.
Eisenlacke 35.
Eisenoxydoxydul 185.
Eisfarben 496f.
Elektrolyse 181.
Ellagsäure 346, 535.
Ellagengerbsäure 346, 535.
Emeraldin (= Esmeraldin) 500.
Emodine 528.
Entsulfonierung 325.
Entwässerungsblase 44f.
Entwickler 497.
Entwicklung auf der Faser 380, 435.
Entwicklungsfarbstoffe 382.
Entwicklungsmethoden 276.
Eosin 302.
— BN 302.
— G 302.
— S 302.
Eosinester 302.
Eriochromblauschwarz 385.
Eriochromcyanin 290.
Eriochromphosphin 382.
Eriochromrot R 385.
Eriochromschwarz A 385.
— T 385.
Erythrinsäure 529.
Erythrit 529.
Erythro-Apocyanine 316.
Erythrolein 530.
Erythrolithmin 530.
Erythrosin 303.
Erythroxy-Anthrachinon 323, 334.
Erzeugung der Farbstoffe auf der Faser 496.
Eurhodine 399f., 404.
Eurhodole 399.
Euxanthinsäure 507.
Euxanthon 507.
Everninsäure 530.
Evernsäure 530.
Extinktionskoeffizient 242.

Farbbasen 275.
Färben 273ff.
Färbemethoden 273.
Farbkonstanz 257.
Farblacke 323.
Farbstoffsäuren 274.
Farbveränderlichkeit 257.
Fasermaterial 274.
Fisetholz 509.
Fisetin 509.
Fisetoldimethyläther 516.
Flavanilin 312f.
Flavanon 513.
Flavanthren 446, 487.

Flavazin L und S 392.
Flavellagsäure 536.
Flavindulin 401.
Flavone 504, 513.
Flavonfarbstoffe 345.
Flavonole 504, 509.
Flavonolfarbstoffe 508ff.
Flavopurpurin 319, 334.
Flechtenfarbstoffe 528.
Fluoren 50, 267.
Fluorenon 267.
Fluorescein 302, 304.
Fluoresceinchlorid 303, 306.
Fluorescenz 243.
Fluorime 297.
Fluorimfarbstoffe 304ff.
Fluorone 296.
Fluoronfarbstoffe 296f.
Formaldehyd 227, 285, 301, 310.
Formaldehydbisulfit 463.
Formofluorime 297.
Formofluorone 296.
Freundsche Säure 110.
F-Säure = 2, 7-Naphthylaminsulfonsäure.
Fuchsin 281, 287, 294.
Fuchsinbildung 281.
Fuchsinschweflige Säure 294.
Fuchson 263, 268, 277.
Fuchsonfarbstoffe 289.
Fuchsonimine 268, 277.
Fuchsoniminbasen 279.
Fuchsoniminfarbstoffe 278ff.
Fuchsonimoniumchlorid 263.
Fulgen 266.
Fulgensäuren 266.
Fulgide 266.
Fulven 266.
Furylrest 244, 267.
Fuscamin 501.
Fuscanthren 487.
Fustel 509.
Fustik 509.

Galangawurzel 509.
Gallamid 420, 422.
Gallaminblau 422.
Gallanilid 422.
Gallanilviolett 422.
Gallazine 422.
Gallein 303.
Gallocyanin 422, 429.
— MS 422.
Gallocyaninfarbstoffe 422.
Galloflavin 346.
Gallothionin 429.
Gallussäure 321, 420, 422, 429.
Gallussäureanilid 420.
Gallussäuremethylester 420, 422.
Gambin R 349.
— Y 349f.
Gambircatechu 534.
Gasteer 24.
Gelbbeeren 510.
Gelbholz 510.
Gelbsäure 117.
Gemischte primäre Disazofarbstoffe 362.
Gentisein 507.
Gentisin 507.
Gentisinsäure 507.
Gerbsäure 275, 291, 498.
Gerbsaures Antimon 275.
Gilbe 508.
Gleichmäßigkeit (des Aufziehens) 115.
Glucose 453.
Glucoside 453, 504f.
Glucuronsäure 507.
Glyoxime 273.
Glyoxyl 248.
Groseille 522.
G-Salz 127, 353.
G-Säure (Amino) 135.
Guineagrün 292.

Hämatein 521.
Hämatoxylin 515.
Halochromie 259.
Halogenanthrachinon 341.
Halogendianthrimide 342.
Halogenfluoresceine 302f.
Halogenisierung 66, 327.
Halogen-Nitrofluoresceine 302.
Handelsbenzol 26.
Harn-Indikan 453.
Hartpech 27, 35.
Heizwert 17.
Helianthin 270.
Helindonblau 2 B 481.
— — 3 GN 485.
— braun G, 5 R 484.
— echtscharlach C 485.
— — R 483.
— gelb 3 GN 495.
— grau 483.
— grün G 482.
— orange D 483.
— — GRN 495.
— — R 483.
— rot 3 B 483.
— scharlach S 484.
— violett 2 B 483.
— — D 482.
Hessischgelb 383.
Hexaalphylpararosanilin 286.
Hexabromindigo 481.
Hexacyanine 335.

Hexakisazofarbstoffe 380.
Hexamethyldiaminofuchsonimoniumchlorid 287.
Hexanitrodiphenylamin 347.
Hexanitrodiphenylaminammonium 347.
1, 3, 4, 5, 7, 8-Hexaoxyanthrachinon 335.
1, 2, 4, 5, 6, 8-Hexaoxyanthrachinon 331f., 335.
Hexaoxyanthrachinone 320.
1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexaoxyanthrachinon 321, 335.
1, 3, 4, 5, 7, 8-Hexaoxyanthrachinon-2, 6-Disulfonsäure 335.
Hexaoxydiphenyl 535.
Hexaphenyläthan 262.
Hilfsbeizen 276.
Holochinoid 254.
Holzkohle 1.
Holzteer 1.
Homochromoisomerie 257.
H-Säure (Aminooxy) 112ff., 205, 208, 210f.
Hydrazine 221.
Hydrazindisulfonsäure 222.
Hydrazinsulfonsäure 222.
Hydrazobenzol 180, 183, 269.
Hydrazonfarbstoff 392.
Hydrazonformel 223.
Hydrazongruppe 223.
Hydrazo-N-Sulfonsäuren 352.
Hydrazostufe 180.
Hydroazine s. Indanthrenfarbstoffe.
Hydrochinon 252.
Hydrocyancarbodiphenylimid 465.
Hydrole 232, 290, 294.
Hydrolyse 149.
Hydronblau 440, 446.
Hydronfarbstoffe 440, 446.
Hydroxylamin 200.
Hydroxylgruppe 204, 245, 327ff., 333, 354f.
Hydroxylierung 327.
Hypsochrome Substituenten 245.
Hystazarin 323, 334.

Imesatin 464f.
Immedialbordeaux 437.
Immedialbraun 442.
Immedialbronze 442.
Immedialdunkelbraun 442.
Immedialfarben 436ff.
Immedialgelb 442.
Immedialindonfarbstoffe 443.
Immedialmarron 437.
Immedialorange 442.
Immedialreinblau 436, 439.
Immedialschwarz 436.
Immedialschwarz N 437.
Indaminbildung 394ff.
Indaminblau 414.
Indamine 393, 401, 416, 439.
Indamin 3 R und 5 R 412.
Indaminthiosulfonsäuren 426, 428.
α, γ-Indandion 313.
β-Indanon 452.
Indanthren 446, 469.
— blau C, CD, CE, GC, GCD 487.
— — R 485f.
— — RS 487.
— bordeaux B, B extra 494.
— dunkelblau BO 489.
— — BT 490.
— gelb G 487f.
— goldorange G, R 488.
— grau B 487.
— grün B 489.
— kupfer R 495.
— marron R 487.
— olive G 496.
— rot BN extra.
— — G, R 494.
— scharlach G 488.
— violett B extra 490.
— — R extra 489.
— — RN extra 492.
— — 2 R 490.
— — RT 489.
Indazin 412.
Inden 48, 50, 451.
Indigo 444, 447.
— rein BASF/G 482.
— — BASF/S 480.
— K, 2 B 481.
— MLB 480.
— MLB Küpe I 480.
— MLB Küpe II 480.
— MLB T 482.
Indigoersatz 521.
Indigofarbstoffe (natürliche) 532f.
Indigogelb G 482.
— 3 G 470.
Indigoide Farbstoffe 446.
Indigokarmin 480.
Indigoküpe 480.
Indigorot 448f., 476.
Indirubin = Indigorot.
Indigosalz T 459.
Indigoschmelze 460ff.
Indigosynthesen 455ff.
Indigotine Ia 480.
— P 480.
Indigoweiß 454.
Indikan 532.
Indischgelb 506f.
Indoaniline 393f., 401, 416.

Indoanilinbildung 394ff.
Indochromogen S 432.
Indoinblau 360, 410.
Indol 462, 467, 504.
Indolignone 479f., 485.
Indolnaphthalinindigofarbstoffe 484.
Indolring 448.
Indophenin 59.
Indophenolbildung 394ff.
Indophenolblau 396.
Indophenole 393f., 396, 401, 416, 439, 443.
Indophenolthiosulfonsäuren 430.
Indophor 462.
Indoxyl 445, 453f., 460f., 475.
Indoxyl-2-aldehyd 480.
Indoxylcarbonsäure 460.
Indoxylsäure 460f.
Indoxylschwefelsäure 453.
Induline 399ff., 403, 408, 414f.
Indulinscharlach 414.
Indulinschmelze 407.
Ingrainfarben 435.
Innere Salzbildung 279, 292ff.
Intramolekulare Addition 311, 395, 402.
Irisblau 417.
Isatan 533.
Isatin 452, 456, 462, 466, 474.
Isatin-α-Anilid 465f., 470.
Isatin-β-Anilid 465.
Isatinchlorid 475.
Isatogensäure 456.
Isatosäure 202.
I-Säure 135, 194ff., 210, 364, 379, 388.
Isoanthraflavinsäure 334.
Isobrasileinsulfat 521.
m-Isobutyltoluol 226.
p-Isobutyltoluol 226.
Isochinolin 43, 55, 504.
Isochinolinbasen 314.
Isochinolinrot 317.
Isocyanine 316.
Isodiazosalze 215.
Isodiazotate 215.
Isodulcit 510.
Isohämatein 521.
Isonitrosoäthenyldiphenylamidin 466.
Isopurpurin 334.
Isopurpursäure 347.
Isorhamnetin 511.
Isorosinduline 399, 407, 410, 412.
Isorrhopesis 249.
Isoviolanthron 490.
Italienischgrün 441.

Jodfluoresceine 303.
Jodgrün 288.

Kaliumantimonyltartarat 498.
Kaliumbichromat 384.
Kalken 148.
Kämpferid 509.
Kämpferol 509.
Kapriblau 421.
Karbazol 37f., 55, 440.
Karbazolkalium 39.
Karbazolderivate 197.
Karbazol-N-Sulfonsäure 197.
Karbinolbasen 279.
Karbolineum 37.
Karbolöl 23.
Karbolsäure 33f., 39f., 60.
Karboniumvalenz 261, 277.
Karbonsäuren 226, 233, 237.
Karbonylgruppe 247.
Karboxymethoxyphenoxyessigsäure 518.
Karboxyphenylthioglykolsäure 470.
Karmin 522.
Karminlack 522.
Karminon 524.
Karminondicarbonsäureester 524.
Karminonmonocarbonsäure 524.
Karminsäure 522.
Karthamin 536.
Katalysatoren 72, 85f., 89, 198.
Katigenfarben 437.
Katigenschwarz 437.
Kermes 526.
Kermesfarbstoff 526.
Kernkondensationen 317.
Ketoide Lagerung 248.
Ketone 226, 231f.
Ketopyrazolone 391f.
Kino 535.
Kohlenoxyd 229.
Kohlenwasserstoffe 48ff.
Kokereigase 3, 6, 12, 14f., 24, 47.
Kokereiteer 4, 6, 10, 24.
Koks 8ff.
Koksausbeute 17.
Koksofen 10.
Kolumbiaschwarz B 379.
— FF 378.
— R 379.
Kombinationsfähigkeit 355.
Kombinieren 352.
Komplementärfarben 241.
Komplexsalze 257, 271ff.
Kondensationen auf der Faser 276, 496.
Kondensationssynthesen 280, 284, 301, 417.
Kongoechtblau B 373, 379.
Kongokorinth G 362.
Kongorot 361, 365.
Konjugierte Doppelbindungen 251.

Koordinationszahl 253.
Krapprot 318, 527.
Kreolin 43.
Kreosotöl 26, 29, 32, 36f.
Kresole 34, 40f., 42, 45, 212.
m-Kresol 42.
o-Kresol 42, 52, 160.
p-Kresol 160.
p-Kresolkarbonat 160.
m-Kresolsulfonsäure 149.
o-Kresotinsäure 382.
Kresylblau 423.
Kreuzbeeren 511.
Kristallviolett 268, 286.
Kryogenfarben 437.
Kryogengelb G und R 442.
K-Säure 112ff., 208, 210, 369.
Kumaron 27f., 53, 504.
Kumol 30, 49.
Küpen 444.
Küpenbildung 444.
Küpenfärberei 444.
Küpenfarbstoffe 444, 506ff.
Kupferhalogenüre 203.
Kuppeln (sauer, alkalisch, neutral) 352.
Kupplung 352.
Kupplungsbedingungen 353f.
Kupplungsenergie 217, 384.
Kupplungsfähigkeit 355, 358.

Lac-dye 526.
Lackbildung 323.
Lacke 275, 291, 304, 382.
Lackmus 530.
Lackrot C 361.
— Ciba B 482.
Lackrotmarken 361.
Lac-lac 526.
Lactoide Formen 270f.
Lakkainsäure 526.
Laurentsche Säure = 1, 5-Naphthylaminsulfonsäure.
Lauthsches Violett 428.
Leichtöl 24ff., 29.
Lekanorsäure 529.
Leuchtgas 2f., 18.
Leukemeraldin 500.
Leukoauraminbase 296.
Leukoalizaringrün B 420.
Leukoazine 402.
Leukobasen 281.
Leukochinizarin 338.
Leukofarbstoffe 421, 444.
Leukoform 454.
Leukoindamine 393, 395, 426.
Leukoindaminthiosulfonsäuren 426.
Leukoindoaniline 395.
Leukoindophenole 393.
Leukomethylenblau 427.
Leukooxazine 420.
Leukosafranin 407.
Leukosalze 255.
Leukothiazine 427.
Leukotrop 454.
Leukoverbindungen 291, 301, 395f.
Lichtblau 289, 294.
Lichtgrün SF 292.
Lignone 479f.
Litholrot R 361.
Litholrotmarken 361.
Litum 530.
Lokao 537.
Luteolin 507f.
Lutidin 55.
Lysol 43.

Maclurin 510.
Magdalarot 414.
Malachitgrün 278, 287, 290, 292.
Martiusgelb 347f.
Mauvein 409.
Melanogenblau 444.
Melanthren 487.
Meldolablau 418.
Mercaptane 142, 151, 431.
Mercaptanform 435.
Mercaptangruppe 439.
Mercaptanschwefel 433, 436.
Merichinoide 254.
Mesidin 225.
Metachrombraun 385.
Metallbeizen 275.
Metallkatalyse 184.
Metallacke 276.
Metalloxydbeizen 291.
Metalloxyde 275, 382.
Metallsalze 275.
Metanilsäure 150, 163.
Metaphenylenblau 412.
Methankohlenstoff 278.
α-Methylanthracen 525.
α-Methylanthrachinon 322.
β-Methylanthrachinon 322, 489.
N-Methyl-Anthrapyridon 344.
Methylanthranil-ω-Sulfonsäure 461.
Methylblau 293.
Methylchinol 251.
α-Methylchinolin 313.
Methylenanilin 285.
Methylenblau 428f., 431.
Methylenchinon 250f., 267, 282.
Methylendichlorid 227.
Methylengrün 431.
Methylenrot 431.
Methylenviolett 411, 431, 439.
Methylgrün 288.

Methylheliotrop 411.
7-Methylindigorot 482.
Methylnaphthalin 35.
Methylorange 270.
Methylthiosalicylsäure 473.
Methylviolett 278, 282f., 294.
Michlers Hydrol 294.
— Keton 231, 286, 294.
Mikadogelb 389.
Mikadoorange 389.
Mittelkomponenten 110, 370.
Mittelöl 24ff., 32ff.
Mittelstellung 370.
N-Monoacetylindoxyl 462.
Monoaminofuchsonimoniumsalze 288.
Monoäthyl-m-Aminophenol 306.
Monoäthylanilin 157.
Monoazofarbstoffe 356, 375.
Monobromindigo 481.
Monomethylanilin 157.
α-Mononitroanthrachinon 326.
Mononitrodiaminotriphenylmethan 287.
α-Mononitronaphthalin 167.
Mononitrosoresorzin 417.
Mononitrotoluol 179.
Monooxyanthrachinone 328.
Monooxydiphenazine 400.
Monophenylchinondiimin 249.
Monophenylchinonmonoimin 249.
M-Säure 133, 210.
Morin 510.
Morindin 528.
Morindon 528.
Moringerbsäure 510.
Munjistin 528.
Muscarin 424.
Myricetin 511f.
Myricitrin 512.

Nachbarstellung 323.
Nachchromierbare Azofarbstoffe 382.
Nachchromieren 382ff.
Nachkupfern 382.
Nachtgrün 292.
Naphthacenchinon 525.
Naphthalin 24, 33f., 49, 60, 100ff., 243.
Naphthalinderivate 100ff.
Naphthalindisulfonsäuren 100ff.
1, 5-Naphthalindisulfonsäure 100.
1, 6-Naphthalindisulfonsäure 100.
2, 6-Naphthalindisulfonsäure 101.
2, 7-Naphthalindisulfonsäure 101.
Naphthalingrün 294.
Naphthalinindigo 464, 481.
Naphthalinöl 26, 30, 32ff., 35.
Naphthalinpolysulfonsäuren 111.
Naphthalin-α-Sulfonsäure 100, 104, 209.
Naphthalin-β-Sulfonsäure 209.
Naphthalintrisulfonsäuren 102ff.
Naphthaminbraun H 377.
Naphthamindirektschwarz 379.
Naphthamingelb G 389.
— 2 G 289.
Naphthaminorange 2 R 389.
Naphthaminschwarz H 377
Naphthazarin 168.
Naphthazinblau 412.
Naphthionsäure 218.
Naphthisatin 474.
α-Naphthochinon 172.
β-Naphthochinon 172, 419.
Naphthochinonoxime = Nitrosonaphthole.
Naphthochinonoximsulfonsäure 173, 348.
α-Naphthol 105, 205, 209, 357.
β-Naphthol 106, 188, 198, 209, 354, 357.
β-Naphthol S 497.
α- und β-Naphtholazofarbstoffe 357.
α-Naphtholblau 396, 443.
Naphtholblauschwarz 363, 368, 375.
α-Naphthol-2, 4-Disulfonsäure 348.
1, 2, 4-Naphtholdisulfonsäure 121.
1, 3, 6-Naphtholdisulfonsäure 113, 192.
1, 3, 7-Naphtholdisulfonsäure 113, 192.
1, 3, 8-Naphtholdisulfonsäure 109, 192.
2, 3, 6-Naphtholdisulfonsäure 127, 358.
2, 6, 8-Naphtholdisulfonsäure 127, 358.
Naphtholgelb = Martiusgelb.
Naphtholgelb S 123, 347f.
Naphtholgrün B 350.
Naphtholmonosulfonsäuren 121ff.
1, 2-Naphtholmonosulfonsäure 121.
1, 3-Naphtholmonosulfonsäure 357.
1, 4-Naphtholmonosulfonsäure 121.
1, 5-Naphtholmonosulfonsäure 107.
1, 6-Naphtholmonosulfonsäure 106, 124.
1, 7-Naphtholmonosulfonsäure 124.
2, 1-Naphtholmonosulfonsäure 126.
2, 6-Naphtholmonosulfonsäure 109, 126.
2, 7-Naphtholmonosulfonsäure 110.
2, 8-Naphtholmonosulfonsäure 126.
Naphtholrosa 497.
Naphtholschwarz 370.
— B 370.
— 6 B 369.
Naphtholschwefligsäureester 189.
Naphtholsulfonsäuren 107, 357f.
1, 2-Naphtholsulfonsäure 192, 357.
1, 3-Naphtholsulfonsäure 192, 357.
1, 4-Naphtholsulfonsäure 150, 192f., 357.
1, 5-Naphtholsulfonsäure 357.
1, 6-Naphtholsulfonsäure 357.
1, 7-Naphtholsulfonsäure 357.
1, 8-Naphtholsulfonsäure 137, 357.

2, 1-Naphtholsulfonsäure 140, 354.
2, 6-Naphtholsulfonsäure 358.
2, 7-Naphtholsulfonsäure 110.
2, 8-Naphtholsulfonsäure 358.
α-Naphtholsulfonsäuren 121.
β-Naphtholsulfonsäuren 124.
1, 2, 4, 7-Naphtholtrisulfonsäure 123.
1, 3, 5, 7-Naphtholtrisulfonsäure 117.
1, 3, 6, 8-Naphtholtrisulfonsäure 114.
2, 3, 6, 8-Naphtholtrisulfonsäure 127.
Naphthoresorzin 212.
Naphthsulton 137.
α-Naphthylamin 205, 209, 217, 357.
β-Naphthylamin 188, 198, 354, 357, 405.
α-Naphthylaminbordeaux 497.
α-Naphthylamindisulfonsäuren 105ff.
1, 2, 4-Naphthylamindisulfonsäure 145.
1, 3, 6-Naphthylamindisulfonsäure 110, 200.
1, 3, 7-Naphthylamindisulfonsäure 200.
1, 3, 8-Naphthylamindisulfonsäure 109, 208.
1, 4, 7-Naphthylamindisulfonsäure 130.
1, 4, 8-Naphthylamindisulfonsäure 107f., 150, 211.
1, 5, 7-Naphthylamindisulfonsäure 132, 210.
2, 5, 7-Naphthylamindisulfonsäure 133, 210.
2, 6, 8-Naphthylamindisulfonsäure 135, 210, 358.
1, 2-Naphthylaminmonosulfonsäure 130.
1, 4-Naphthylaminmonosulfonsäure 127ff.
Naphthylaminschwarz D 369.
1, 5-Naphthylaminsulfonsäure 105, 127.
1, 6-Naphthylaminsulfonsäure 105f., 129, 370.
1, 7-Naphthylaminsulfonsäure 105f., 370.
1, 8-Naphthylaminsulfonsäure 105, 129.
2, 1-Naphthylaminsulfonsäure 126.
2, 5-Naphthylaminsulfonsäure 135.
2, 6-Naphthylaminsulfonsäure 133.
2, 7-Naphthylaminsulfonsäure 136.
2, 8-Naphthylaminsulfonsäure 358.
Naphthylamintrisulfonsäuren 112f.
1, 2, 4, 7-Naphthylamintrisulfonsäure 132, 134.
1, 3, 6, 8-Naphthylamintrisulfonsäure 113.
1, 4, 6, 8-Naphthylamintrisulfonsäure 112.
2, 1, 5, 7-Naphthylamintrisulfonsäure 139.
2, 3, 6, 8-Naphthylamintrisulfonsäure 137.
1, 8-Naphthylendiamin 140, 169.
Naphthylendiamindisulfonsäuren 368.
1, 8-Naphthylendiaminmonosulfonsäure 140, 169.
Naphthylhydrazinsulfonsäure 392.
Natriumamid 151, 200, 446, 463, 466.
Natriumamidverfahren 446.
Natriumphenolatlauge 41.
Natriumphenylcarbonat 237.
Natriumthiosulfat 425.
Natürliche Farbstoffe 501ff.
Nebenvalenzen 253, 256f., 271.
Neublau R = Meldolablau.
Neublau B 419.
Neufuchsin 286f., 289.
Neumethylenblau 419.
— N 429.
Neusolidgrün 279, 287.
Neutralblau 405.
Neutralrot 404.
Nigramin 412.
Nigranilin 500.
Nigrosine 399f., 403, 408f., 414f.
Nilblau 417, 423.
m-Nitranilin 166.
o-Nitranilin 157.
p-Nitranilin 89, 157.
p-Nitranilinrot 382.
Nitrazol C = diazot. p-Nitranilin.
Nitriergemisch 154.
Nitriersäure 153.
Nitrierung 152, 326.
Nitrierungsmittel 152ff.
Nitrile 236.
Nitrit 213ff.
Nitroacetanilid 157f.
o-Nitroacetanilid 459.
3-Nitroalizarin 335.
4-Nitroalizarin 326.
Nitroamine 157.
Nitroaminophenolsulfonsäure 385.
Nitroaminoverbindungen 186.
p-Nitro-o-Anisidin 497.
Nitroanthrachinone 326.
o-Nitrobenzaldehyd 165, 177, 227f., 457.
p-Nitrobenzaldehyd 167, 311f.
Nitrobenzol 184f., 286, 346.
p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid 497.
Nitrobenzolmonosulfonsäuren 162.
m-Nitrobenzolmonosulfonsäure 96, 163.
o-Nitrobenzylalkohol 227, 458.
o-Nitrobenzylchlorid 177, 457.
p-Nitrochlorbenzol 158, 182.
Nitrococcussäure 522.
Nitrofarbstoffe 346.
Nitroflavopurpurin 343.
Nitrogruppe 161, 174, 176ff.
α-Nitronaphthalin 144, 205, 209.
Nitronaphthalinsulfonsäuren 105ff., 185.

Nitro-o-Oxydiazoniumverbindungen 385.
m-Nitro-p-Phenetidin 497.
Nitrophenole 80, 160, 182.
Nitrophenolmethyläther 256.
Nitrophenolsulfonsäuren 120.
o-Nitrophenylbrenztraubensäure 459.
o-Nitrophenylpropiolsäure 456.
o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon 458.
Nitrosamine 405.
Nitrosaminrot 215.
Nitrosierung 170ff.
o-Nitrosoamin 405.
p-Nitrosoamin 405.
Nitrosobenzol 171, 346.
Nitrosoblau 421.
Nitrosodiäthyl-m-Aminophenol 417.
Nitrosodimethylanilin 397.
Nitrosodioxynaphtalin = Dioxin 173.
Nitrosoenole 256.
Nitrosofarbstoffe 346, 349.
Nitrosogruppe 170ff.
Nitrosoketone 254.
Nitrosonaphtole 171ff.
Nitroso-α-Naphtol 349.
2-Nitroso-α-Naphtol 350.
4-Nitroso-α-Naphthol 350.
Nitroso-β-Naphtol 145, 172, 350.
Nitrosonaphtolsulfonsäuren 173,
2-Nitroso-1, 4-Naphtolsulfonsäure 173 348.
Nitrosophenole 171ff.
o-Nitrosophenole 171ff.
p-Nitrosophenole 171.
Nitrosophenolfarbstoffe = Nitrosofarbstoffe 346, 349ff.
Nitroso-Schäffer-Säure 173.
Nitrosostufe 179.
Nitrosoverbindungen 145, 351, 397.
p-Nitrosoverbindungen 394, 397, 402, 416, 418, 427.
o-Nitrosoverbindungen 418.
Nitrosulfonsäuren 105ff.
Nitrotoluidine 165.
m-Nitrotoluol 76.
o-Nitrotoluol 76, 165, 177, 179, 228, 236, 456f.
p-Nitrotoluol 76, 164, 179, 231.
ω-Nitrotoluol 154.
Nitrotoluolsulfonsäure 99, 368.
p-Nitrotoluolsulfonsäure 389f.
Nitroveratrum-Säure 534.
Nitroverbindungen 157ff.
Nitroxylole 166.
o-Nitrozimtsäureester 456.
o-Nitrozimtsäuredibromid 456.
Noir reduit 521.
Noroxyhydrastinin 532.
Nuanciersalz 110.
Nullerbenzol 28.

Orcein 529.
Orcin 504, 529.
β-Orcin 529.
Orlean 536.
Orseille 528.
Orsellinsäure 529.
Orthochrom T 314.
Oxalessigester 392.
Oxazine 415.
Oxoazinfarbstoffe 415.
Oxazinring 415.
Oxazinsynthesen 416ff.
Oximinoketone 254.
Oxindol = Oxyindol.
o-Oxy-Acetophenone 512.
Oxyaldehyde 230.
1-Oxyanthrachinon 323, 334.
α-Oxyanthrachinon 329.
β-Oxyanthrachinon 329.
Oxyanthranol 485.
Oxyazinfarbstoffe 437.
p-Oxyazobenzol 353.
o-Oxyazofarbstoffe 147.
p-Oxyazofarbstoffe 182.
p-Oxyazoverbindungen 187.
m-Oxybenzaldehyd 287.
Oxybenzoesäure 237.
Oxybenzoylbenzoesäure 322.
Oxyberberin 532.
3-Oxybrasanchinon 519.
Oxycarbonsäuren 237.
Oxycarbonsäure-Azofarbstoffe 382.
Oxychinone 317ff.
Oxychinonfarbstoffe 317ff.
Oxychromonol 516.
Oxydation (auf d. Faser) 498.
Oxydationsschwarz 499.
Oxydationssynthesen 281, 284, 301, 401.
Oxydative Kondensationen 280.
o-Oxydiazoniumverbindungen 120, 147, 385.
Oxyfluoron 297, 301.
Oxyformofluoron 297.
Oxyfuchsonfarbstoffe 290.
Oxyhydrochinone 328, 331.
Oxyindol 453, 483.
Oxyindol-3-Aldehyd 480.
β-Oxyindolcarbonsäure 459.
N-Oxyindolcarbonsäure 359.
Oxyketone 345.
Oxyketonfarbstoffe 345.
Oxymethylensulfonsäure = Formaldehyd-Bisulfit.
Oxynaphtaldehydsulfonsäuren 230.

Oxynaphtindophenolthiosulfonsäure 430.
β-Oxynaphtoesäure 382.
o-Oxynitrosoverbindungen 423.
Oxynitrosoverbindungen 347.
3-Oxy-Thionaphten 471, 475.
Oxy-Thionaphtencarbonsäure 471.
Oxyuvitinsäure 523.

Palatinchromschwarz 385f.
Palatinschwarz A 369.
Pantochromie 256.
Parafuchsin 268, 277f., 287.
Paraminbraun 501.
Paranitranilinrot 497.
Pararot 110, 382, 497.
Partialvalenzen 251f.
Patentblau 279, 293.
Patentgrün 292.
Patentdianilschwarz 377f.
Pech 24.
Pentabromindigo 481.
Pentakisazofarbstoffe 380.
Pentamethylpararosanilin 285.
Pentaoxyanthrachinone 320.
1, 2, 4, 5, 8-Pentaoxyanthrachinon 335.
Pentaoxyanthrachinonchinolin = Alizarinindigblau.
Pentaoxybrasan 520.
Perimidin 169.
Pernigranilin 500.
Persio 529.
Persische Beeren 511.
Petersilienkraut 507.
Pflanzenfarbstoffe 501.
Pflanzenfaser 274.
Pflanzenindikan 553.
Phenanthren 51.
Phenanthrenchinon 259, 400.
Phenanthronaphtazine 399.
Phenanthrophenazine 399.
Phenazine 399.
Phenocyanine 422.
Phenol 24, 45, 52, 79, 209, 226.
Phenoläther 226, 335.
Phenolcarbonsäuren 237.
Phenole 39, 79.
Phenol-Na 237.
Phenolphtalein 270, 289.
Phenolschwefligsäureester 189f., 192.
Phenolsulfonsäuren 96, 119, 149.
Phenonaphtazine 399.
Phenonaphtazoxoniumfarbstoffe 415.
Phenonaphtazthioniumverbindungen 430, 432.
Phenonaphtothiazine 424.
Phenonaphtoxazine 415.
Phenotolazine 399.
Phenotoloxazine 415.
Phenotoluthiazine 424.
Phenozyanine 422.
Phenylbenzo-γ-Pyron 507.
Phenyl-Brönner-Säure 194.
Phenylchinondiimin 249.
m-Phenylendiamin 358, 367.
o-Phenylendiamin 367.
p-Phenylendiamin 501.
p-Phenylendiamintetrathiosulfonsäure 437.
Phenylglycin 445f., 462.
Phenylglycin-o-carbonsäure 237, 445, 460f.
Phenylhydrazin 58, 197, 222.
Phenylhydrazin-N-Disulfonsäure 222.
Phenylhydrazinoverbindungen 197.
Phenylhydrazinsulfonsäure 391.
Phenylhydrazin-p-Sulfonsäure 223.
β-Phenylhydroxylamin 170, 183.
Phenyl-γ-Säure 195.
Phenyl-I-Säure 195, 379.
Phenylkohlensäureester 237.
1-Phenyl-3-methylpyrazolon 391ff., 497.
Phenylnaphtylamin 188.
Phenylnaphtylhydrazin-4-sulfonsäure 197.
Phenylnitromethan 255.
ms.-Phenylphenanthrophenazoniumchlorid 400f.
Phenylsulfaminsäure 144.
Phenylsulfocarbazinsäure 58.
Phenylthioglycolsäure 470.
Phenyl-m-Toluylendiamin 405.
Phenylxanthyliumchlorid 298.
Phloxin 303.
Phoron 248.
Phosgen 231.
Phosphin 282, 310f.
Phtaleine 289.
Phtalimid 202.
Phtalsäure 200, 234f., 301, 310.
Phtalsäureanhydrid 302, 322.
Physciol 530.
Picen 52.
Picolin 55.
Pigmentchromgelb 393.
Pigmentechtgelb R 393.
Pigmentechtgelb G 393.
Pigmentfarbstoffe 382.
Pikraminsäure 348, 385f.
Pikrinsäure 160, 177, 347.
Pikroerythrin 529.
Pinachrom 314.
Pinaverdol 314.
Polyazofarbstoffe 380ff.
Polychromie 256.
Polyoxyanthrachinone 320.

Ponceau 359.
Ponceau 2 R 359.
Ponceaulack 522.
Pourpre Française 529.
Primäre Disazofarbstoffe 361ff.
Primulin 434f., 442.
Primulinbase 434f.
Primulinsulfonsäure 392.
Protemeraldin 500.
Prune pure 422.
Pseudoammoniumbasen 314.
Pseudocumol = ψ-Cumol.
Pseudoform 255.
Pseudoopiansäure 532.
Pseudopurpurin 528.
Pseudosäuren 255.
Purpurin 320, 330, 334.
Purpurincarbonsäure 528.
Purpurinstellung 332.
Purpuroxanthin 320, 334.
Purpurschnecke 444.
Pyranthren 488.
Pyrazinring 398.
Pyrazol 390.
Pyrazolon 222, 390.
Pyrazolonfarbstoffe 390.
Pyridin 37, 39, 43, 54f., 309.
Pyridinbasen 41.
Pyridinfarbstoffe 314.
Pyrogallol 303, 416.
Pyrogalloldimethyläther 451.
Pyrogallussäure 416, 420.
Pyrogenblau 443.
Pyrogendirektblau 443.
Pyrogengelb 442.
Pyrogengrün 441.
Pyrogenindigo 443.
Pyrogenolive 442.
Pyrogenschwarz 443.
α-Pyron 345.
γ-Pyron 345.
Pyronine 307.
Pyronin G 307.
Pyronring 298, 300.
γ-Pyronring 296.
Pyrophtalon 314.
Pyrrol 390.
Pyrrolring 509.

Quecksilber 324.
Quecksilbersalze 324.
Quercetin 510f.
Quercitrin 510.
Quercitron 510.

Ramalsäure 530.
Reduktionsätze 441.
Reinbenzol 31, 46.
Reine Kondensationen 286, 301, 417.
Reintoluol 31f.
Reinxylol 31.
Reoxydation (a. d. Faser) 433, 444.
Resoflavin 346.
Resorcin 121, 173, 209, 302, 305, 416.
Resorcinbenzein 307.
Resorcinsulfonsäure 121.
Resorufin 417.
Reten 8, 51.
Reziproke Angström-Einheit 241.
Rhamnazin 511.
Rhamnetin 511.
Rhamnose 510f.
Rheonine 312.
Rhodamine 304.
Rhodaminester 306.
Rhodaminfarbstoffe 303.
Rhodamin B 305.
Rhodamin 6 G 306.
Rhodamin S 307.
Rhodanverbindungen 439.
Rhodine 305.
Rhodulinrot B u. G 404.
Rhodulinviolett 404.
Ringluftkühler 16.
Ringschluß bei Indigosynthesen 455ff.
Rohanthrazen 37.
Rohbenzol 17, 22f., 32, 45.
Rohcarbolsäure 40ff.
Rohcumol 30.
Rohnaphthalin 34f.
Rohpyridin 43.
Rohxylol 31.
Röhrenwasserkühler 16.
Rosamin 307.
Rosanilinblau 289.
Rosaniline 278.
Rose bengale 303.
Rosinduline 399, 410, 413.
Rotholz 515.
Rotöl 289.
Rotsäure 117.
R-Salz 127.
R-Säure 127.
Ruberythrinsäure 320, 527.
Rubiadin 527.
Rubiadinglucosid 527.
Rubramin 412.
Ruficoccin 522.
Rufigallol 321, 332, 335.
Rutin 511.

Saccharin 140.
Saflor 536.
Saflorkarmin 536.
Safran 537.
Safranin 402.

Safranin T 400, 411.
Safraninazofarbstoffe 360.
Safranine 399.
Safranin extra bläulich 411.
Safraninone 399.
Safraninsynthesen 400ff.
Safranole 399.
Salicinschwarz U 385.
Salicylsäure 237, 290, 353, 382.
Salicylsäurefarbstoffe 382.
Salpetersäure 152ff.
Salpeterschwefelsäure 152.
Salpetrige Säure 145, 170ff.
Salzfarben 275.
Sauerstoffüberträger 286, 328.
γ-Säure 135, 194f., 210, 364.
δ-Säure 133.
ε-Säure 208.
Säure-Alizarinblau 334, 338.
Säure-Alizarinbraun 384.
Säure-Alizaringranat 384.
Säure-Alizaringrün 338.
Säure-Alizarinschwarz R 385.
Säure-Alizarinschwarz S E 386.
Säure-Alizarinviolett 384.
Säure-Anthrazenbraun 385.
Säurefarbstoffe 274, 291f., 306, 325, 347.
Säuregrün 292.
Säuregrünmarken 292.
Säureviolett 284, 292.
Säureviolettmarken 292.
Schäffer-Säure 109, 126.
Schlußkomponenten 370.
Schlußkühler 16.
Schmelze = Alkalischmelze.
Schwefelfarbstoffe 275, 432.
Schwefelkohlenstoff 57ff., 465.
Schwefeln 434.
Schwefelnatrium 433.
Schwefelsäure 91.
Schwefelsäureanhydrid 91.
Schwefelsäureester 329.
Schwefelschmelze 433ff.
Schwefelschwarz T 437.
Schwefelsesquioxyd 331.
Schwefelung 438.
Schwefelungsmittel 438.
Schwefelwasserstoff 425.
Schwefligsäure 189ff.
Schwefligsäureester 189ff., 194f., 199, 208.
Schweröl 24ff., 35.
Schwingungszahl 240.
Sekundäre Amine 223ff.
— Disazofarbstoffe 361, 363.
Seidenfärberei 274.
Semidinumlagerung 401.
Solidgrün 349.
Solventnaphta 17.
Solutol 43.
Solveol 43.
Sonnengelb 389.
Sorbinrot 360.
Spektralfarben 240.
Spektroskopie 241.
Spektrum 240.
Spritblau 289.
Spriteosin 302.
Spritgelb 359.
S-Säure (Aminooxy) 210, 369.
S S-Säure 366.
Steinkohlenbenzin 4.
Steinkohlenteer 1ff.
3-Stellung 357.
5-Stellung 357.
α-Stellung 100, 105, 167f.
β-Stellung 100, 105, 167f.
Stereoisomerie 258.
Stilben 389.
Stilbenchinon 250.
Stilbenfarbstoffe 389.
Substantive Farbstoffe 275.
Succineine 307.
Sulfamide 151.
Sulfaminsäuren 143ff.
Sulfanilinbraun 441.
Sulfanilinschwarz 437.
Sulfanilsäure 117.
Sulfinbraun 441.
Sulfinsäure 141, 143, 150.
Sulfitmethode 189ff.
Sulfitreaktion 195.
Sulfobenzaldehyd 88.
Sulfochloride 78, 92, 150.
Sulfogruppe 291, 357.
Sulfoncyanin 370.
Sulfonierung 90ff., 298, 324.
Sulfonierungsmittel 91.
Sulfonsäureester 151.
Sulfonsäuren 91ff.
N-Sulfonsäuren 143.
ω-Sulfonsäuren 236.
Sulfurylchlorid 67, 478.
Superoxydformel 248.
Syn-Diazohydrat 215.
Syn-Diazotat 215.

Tannieren 498.
Tannierte Baumwolle 498.
Tannin 275, 498.
Tanninfarblacke 275.
Tanninfarbstoffe 275.
Tanninheliotrop 412.
Tanninlacke 275.
Tartrazin 391f.
Teer 1ff.

Teerscheider 16.
Teerwasser 24.
Tertiäre Amine 223ff.
Tetraalkyldiaminoxanthene 307.
Tetraaminotriphenylmethane 312.
Tetraaethylrhodamin 305.
Tetrabrom-1, 5-diaminoanthrachinon 341.
Tetrabromfluorescein 302.
Tetrabromindigo 481.
Tetrakisazofarbstoffe 380.
Tetramethylaminofuchsonimoniumchlorid 260.
Tetramethyldiaminobenzhydrol 232, 290.
Tetramethyldiaminobenophenon 286.
Tetramethyldiaminodioxydiphenylmethan 307.
Tetramethyldiaminodiphenylmethan 232, 295.
Tetramethyldiaminodiphenylkarbinol 294.
Tetramethylhämatoxylin 520.
Tetramethylhämatoxylon 520.
Tetraoxyanthrachinone 320, 322.
1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon 330, 334.
1, 3, 5, 7-Tetraoxyanthrachinon 334.
Tetraoxyanthrachinonchinolin 320, 330.
Tetraoxybrasan 519.
Tetraoxydiphenylmethan 301.
Tetraoxydisulfonsäure 335.
Tetraphenyldiaminosafranin 408.
Tetrazoniumchlorid 362.
Tetrazoniumverbindungen 362.
Tetrazoverbindung 362.
Thiazine 432.
Thiazinfarbstoffe 424.
Thiazinkomponenten 425, 427, 429.
Thiazinring 424, 427, 436.
Thiazinsynthesen 425ff.
Thiazol 434.
Thiazolfarbstoffe 434.
Thiazolring 434.
Thioamid 466.
o-Thiochinonimin 426.
Thiochinonmonoimin 250.
o-Thiochinonmonoimin 426f.
Thioglykolsäure 472.
Thioindigo 446.
Thioindigoblau 2 G 485.
Thioindigobraun G, 3 R 484.
Thioindigofarbstoffe 434.
Thioindigograu 483.
Thioindigogrün G 482.
Thioindigoorange R 483.
Thioindigorosa 483.
Thioindigorot B 449, 471, 477, 483, 493.
Thioindigorot 3 B 483.
Thioindigorot B G 483.
Thioindigoscharlach R 452, 475f., 484.
Thioindigoscharlach S 484.
Thioindigoscharlach 2 G 452.
Thioindigoviolett 2 B 483.
Thioindigoviolett K 484.
Thiokarmin 430.
Thiokatechin 433.
Thionalbraun 442.
Thionalbrillantgrün 443.
Thionalbronze 442.
Thionaldunkelbraun 442.
Thionalgrün 443.
Thionaphtamsäure 144.
Thionaphtamsulfonsäure 145.
Thionaphten 54.
Thionaphten-Inden-Indigofarbstoffe 485.
Thionaphtenring 448.
Thionblau R 442.
Thioninblau 432.
Thionschwarz 437.
Thiophen 28, 53f., 59.
Thiophenol 431.
Thiophorbronze 441.
Thiophorgelbbronze 441.
Thiophorindigo 443.
Thiotolen 28, 54.
Thiosalizylsäure 142, 439f., 470.
Thiosulfat 425, 428f.
Thiosulfonsäuren 426f., 431.
Thioxanthen 308.
Thioxanthonabkömmlinge 344.
Thioxen 28, 54.
Tierische Farbstoffe 501.
Tierische Faser 274.
m-Toluidin 97, 158.
o-Toluidin 97, 158, 233f., 356.
p-Toluidin 97, 158, 354, 437f.
Toluol 3, 17, 23, 30, 49.
p-Toluolsulfochlorid 140.
o-Toluylbenzoesäure 322.
Toluylenblau 404.
Toluylenbraun G 367.
m-Toluylendiamin 189, 310, 358.
p-Toluylendiamin 187, 358.
1, 2, 4-Toluylendiamin 166.
1, 2, 6-Toluylendiamin 166.
Toluylendiaminsulfonsäure 367f.
Toluylengelb 367.
Toluylenorange 368.
Toluylenrot R T 366.
o-Toluylsäure 212.
o-Tolylglycin 482.
Tolylhydroxylamin 281.
p-Tolyl-1, 8-Säure 371.
Tournesol 530.

Triamine 402, 406.
Triaminotriphenylkarbinol 278.
p-Triaminotriphenylmethan 282.
Trianthrimide 342, 493.
Tridiphenylmethyl 262.
Triketopentan 248.
Trinitrobenzol 255.
1, 3, 5-Trinitrobenzol 161, 177.
Trinitro-m-Kresol 43.
Trinitrophenol 160.
p-Trinitrotriphenylmethan 287.
Trioxyacetophenon 345.
Trioxyanthrachinone 318ff., 325f., 330, 334.
1, 2, 6-Trioxyanthrachinonchinolin 343.
Trioxybenzophenon 345.
Tripelverbindungen (Lacke) 498.
Triphenylkarbinol 260.
Triphenylmethanfarbstoffe 277.
Triphenylmethyl 262.
Triphenylmethylchlorid 261.
Triphenylpararosanilin 289.
Trisazofarbstoffe 371, 375.
Tuchrot 359f.
Tuchscharlach 369.
Türkischrot 319.
Tyrischer Purpur (antiker P.) 444, 476.

Überschußgase 17f.
Ultracyanine 422.
Ultrarote Strahlen 240.
Ultraviolette Strahlen 240.
Umlagerung (intramolekulare) 402, 417, 420, 427.
Umkochung 77, 206.
Ungleichmäßigkeit der Färbungen 115.
Uranin 302.

Valenzisomerie 256.
Variochrome Salze 256.
Verkokung 20f.
Verküpen 444.
Verschmelzung 208ff.
Verwandtschaft zu Farbstoffen 274.
Vidalschwarz 433.
Vierwertigkeit (von O und S) 296ff., 415, 424.
Violamin B 306.
Viktoriablau 294.
Violanthren R 490.
Violursäure 255f.
Vorderkomponenten 110.
Violettschwarz 367.

Waid 444.
Walkblau 413.
Walkorange 382.
Wäscher 19.
Waschöl 16.
Wasserblau 293.
Wasserunlösliche Farbstoffe 277, 497.
Wau 508.
Wellenlänge 240.
Wolle 274.
Wollfärberei 274f.
Wursters Rot 254.
Wurzelkermes 526.

Xanthen 296, 506.
Xanthenfarbstoffe 296.
Xantho-Apocyanin 316.
Xanthogenate 58, 440.
Xanthon 296, 504, 506.
Xanthonabkömmlinge 344.
Xanthonfarbstoffe 506.
Xanthopikrin 531.
Xanthorhamnin 511.
Xanthydrol 296.
Xanthyliumchlorid 296.
Xylengelb 392.
Xylenlichtgelb 392.
Xylenol 52.
m-Xylidin 97, 143.
m-Xylidinsulfonsäure 143.
m-Xylol 31, 49, 166.
o-Xylol 31, 49.
p-Xylol 31, 49.
Xylole 17, 30.

Zedriret 250, 451.
Zersetzlichkeit (der Indamine) 393f.
Zimtsäure 456.
Zinnamylidenanilin 265.
Zweibadverfahren 383.
Zwischengeschobenes-α-Naphtylamin 373.
Zwischenkörper 362, 373.
Zwischenprodukte 192.
Zyankalium 152.
ω-Zyanmethylanthranilsäure 237.
Zyklopentadien 48, 50, 266.

CHEMISCHE TECHNOLOGIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEBER: PROFESSOR DR. FERDINAND FISCHER, GÖTTINGEN-HOMBURG

Bisher sind erschienen:

Allgemeine chemische Technologie:

Kolloidchemie. Von Prof. Richard Zsigmondy, Göttingen. Geh. M. 15.—, geb. M. 17.—.

Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. Konrad Hartmann, Berlin. Geh. M. 15.50, geb. M. 17.—.

Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen. Von Ing. Carl Naske, Berlin. Geh. M. 13.50, geb. M. 15.—.

Mischen, Rühren, Kneten. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. H. Fischer, Hannover. Geh. M. 5.75, geb. M. 7.—.

Sulfurieren, Alkalischmelze der Sulfosäuren, Esterifizieren. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wichelhaus, Berlin. Geh. M. 7.50, geb. M. 8.75.

Verdampfen und Verkochen. Mit besonderer Berücksichtigung der Zuckerfabrikation. Von Ingenieur W. Greiner, Braunschweig. Geh. M. 6.75, geb. M. 8.—.

Filtern und Pressen zum Trennen von Flüssigkeiten und festen Stoffen. Von Ingenieur F. A. Bühler. Geh. M. 8.75, geb. M. 10.—.

Weitere Bände befinden sich in Vorbereitung
Verlangen Sie ausführliches Verzeichnis

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

CHEMISCHE TECHNOLOGIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEBER: PROFESSOR DR. FERDINAND FISCHER, GÖTTINGEN-HOMBURG

Bisher sind erschienen:

Spezielle chemische Technologie:

Kraftgas, seine Herstellung und Beurteilung. Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Geh. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung. Von Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin. Geh. M. 15.—, geb. M. 16.50.

Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Von Dir. Dr. W. Scheithauer, Waldau. Geh. M. 8.75, geb. M. 10.—.

Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung. Von Dr. Otto Lange, München. Geh. M. 22.—, geb. M. 24.—.

Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten. Von R. G. Max Liebig, Hüttendirektor a. D. Geh. M. 30.—, geb. M. 32.—.

Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung. Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Geh. M. 15.—, geb. M. 16.50.

Weitere Bände befinden sich in Vorbereitung

Verlangen Sie ausführliches Verzeichnis

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE

UND

ZENTRALBLATT FÜR TECHNISCHE CHEMIE

ORGAN DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER

HERAUSGEBER:

PROF. DR. B. RASSOW

GENERALSEKRETÄR DES VEREINS

Preis des Jahrgangs (104 Nummern) M. 36.—

Die Zeitschrift für angewandte Chemie, das **offizielle Organ des Vereins deutscher Chemiker, nimmt den ersten Rang ein unter den chemischen Fachzeitschriften** und verfügt über einen ebenso zahlreichen wie sachkundigen Mitarbeiterstab. Sie erscheint wöchentlich 2 mal in Quartformat und ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Post zu beziehen.

Die Zeitschrift für angewandte Chemie bringt neben von ersten Autoritäten verfaßten Originalaufsätzen wöchentlich erschöpfende Berichte über alle Vorkommnisse und Erscheinungen auf den Gebieten der chemischen Wissenschaft, Industrie und Technologie. In dem **wirtschaftlich-gewerblichen Teil** bietet sie eine regelmäßige Rundschau über den Handel mit chemischen Erzeugnissen in allen Ländern der Erde, ferner Preisnotierungen, Dividendenschätzungen, Patentlisten, Bücherbesprechungen usw.

Die Zeitschrift für angewandte Chemie enthält eine solche Fülle des wertvollsten Stoffes für Wissenschaft und Industrie, **daß sie für jeden Chemiker und chemischen Industriellen jedes Landes unentbehrlich erscheint.**

Probehefte versendet der Verlag unentgeltlich und portofrei!

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

CHEMISCHE APPARATUR

ZEITSCHRIFT
FÜR DIE MASCHINELLEN UND APPARATIVEN HILFSMITTEL DER CHEMISCHEN TECHNIK

HERAUSGEBER:

DR. A. J. KIESER, LEIPZIG

ERSCHEINT AM 10. UND 25. JEDES MONATS
BEZUGSPREIS VIERTELJÄHRLICH 4 MARK

Die „Chemische Apparatur" bildet einen Sammelpunkt für alles Neue und Wichtige auf dem Gebiete der maschinellen und apparativen Hilfsmittel chemischer Fabrikbetriebe. Außer rein sachlichen Berichten und kritischen Beurteilungen bringt sie auch selbständige Anregungen auf diesem Gebiete. Sie ist ein Zentralblatt für die Grenzgebiete der Ingenieurwissenschaften und chemischen Technik.

Die Zeitschrift behandelt alle für die besonderen Bedürfnisse der chemischen Technik bestimmten Maschinen und Apparate, wie z. B. solche zum Zerkleinern, Mischen, Kneten, Probenehmen, Erhitzen, Kühlen, Trocknen, Schmelzen, Auslaugen, Lösen, Klären, Scheiden, Filtrieren, Kochen, Konzentrieren, Verdampfen, Destillieren, Fraktionieren, Kondensieren, Komprimieren, Absorbieren, Extrahieren, Sterilisieren, Konservieren usw. in Originalaufsätzen aus berufener Feder, Mitteilungen aus der Industrie und Wiedergabe zahlreicher, meist maßstäblicher Zeichnungen. Sorgfältige Berichte über die Literatur des In- und Auslandes, gründliche Patentreferate, Patent- und Gebrauchsmusterliste, Bücher- und Katalogschau usw. ergänzen den wertvollen Inhalt. Die Mitarbeiter sind bewährte Fachleute aus Wissenschaft und Praxis.

Alle chemischen Fabrikbetriebe, insbesondere deren Betriebsleiter, ferner alle Fabriken und Konstrukteure der genannten Maschinen und Apparate und die Erbauer chemischer Fabrikanlagen, endlich aber auch alle, deren Tätigkeit — in Technik oder Wissenschaft — ein aufmerksames Verfolgen dieses so wichtigen Gebietes erfordert, werden die Zeitschrift mit Nutzen lesen.

Probehefte versendet der Verlag unentgeltlich und portofrei!

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Die Geschichte des Vereins deutscher Chemiker

in den ersten 25 Jahren seines Bestehens

Verfaßt im Auftrage des Vorstandes von

Professor Dr. B. Rassow, Leipzig

Das Buch enthält die Geschichte des Vereins und der Bezirksvereine, die Beschreibung der Vereinseinrichtungen und der Vereinstätigkeit, sowie einen Aufsatz von Prof. Dr. Osterrieth: „Betrachtungen über die Rechtsverhältnisse zwischen Angestellten und Dienstherren."

In Leinen gebunden M. 3.—

Fortschritte und Probleme der chemischen Industrie

Vortrag, gehalten in der allgemeinen Sitzung des VIII. internationalen Kongresses für angewandte Chemie am 9. September 1912 in New York

Von **Professor Dr. C. Duisberg**

Geheftet M. 1.—

Der chemische Unterricht in der Schule und der Hochschulunterricht für die Lehrer der Chemie

Von **Professor Dr. C. Duisberg**

Geheftet M. —.80

Gesammelte Reden und Vorträge von Heinrich Caro

Herausgegeben von **Amalie Caro.** Mit einem Porträt

In vornehmer Ausstattung M. 4.—

Heinrich Caro war von 1868 bis 1889 Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a. Rh. und von da bis 1910 Aufsichtsratsmitglied dieser Gesellschaft. 1892/93 wurde er zum Ersten Vorsitzenden des Vereins Deutscher Ingenieure gewählt und 1897 bis 1901 leitete er den Verein Deutscher Chemiker. Von beiden Vereinen wurde er zum Ehrenmitglied ernannt. Seine verantwortungsvolle Stellung und die Pflicht der Repräsentation brachten ihn häufig an die Öffentlichkeit, und seine vielen Freunde, Verehrer und Fachgenossen, die einst seinem temperamentvollen, feurigen Geiste gelauscht haben, werden Freude an diesem schönen Gedenkbuch haben.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

CHEMISCH-TECHNOLOGISCHES RECHNEN

VON

PROF. DR. FERD. FISCHER

Preis: Gebunden M. 3.—

Inhaltsübersicht

Internationale Atomgewichte
Einfachere Aufgaben
Maßanalyse
Gasvolumina
Luftballon
Schwefelsäure
Sprengstoffe
Organische Stoffe
Mischungen
Wärme und Brennstoffe
Kälte
Thermochemisches
Elektrizität
Hüttenwesen
Zement, Kalk
Ton, Glas
Zucker, Gärung
Maß- und Gewichtsverhältnisse

Urteile der Presse

Chemische Industrie (Otto N. Witt): In bescheidenem Gewande tritt uns hier ein kleines Buch entgegen, dessen weite Verbreitung sehr zu wünschen wäre... Es wäre mit großer Freude zu begrüßen, wenn vorgerücktere Studierende an Hand der zahlreichen und höchst mannigfaltigen in diesem Buche gegebenen Beispiele sich im chemisch-technischen Rechnen üben wollten; derartige Tätigkeit würde ihnen später bei ihrer Lebensarbeit sehr zustatten kommen. — Aber nicht nur als Leitfaden beim akademischen Unterricht, sondern auch in den Betrieben der chemischen Fabriken könnte das angezeigte Werkchen eine nützliche Verwendung finden, denn in der großen Mannigfaltigkeit der gegebenen Übungsbeispiele enthält es auch viele, welche sich direkt dazu eignen, vorkommendenfalls unter passender Modifikation als Handhabe für den Angriff eines gerade sich darbietenden Problems benutzt zu werden. Auch enthält das kleine Buch, allerdings zerstreut in den gegebenen Aufgaben, eine ganze Reihe von grundlegenden Daten, die man, wenn man sich in das Werkchen hineinarbeitet, jederzeit leicht wird aufschlagen und benutzen können.

Prof. Dr. H. Bucherer, Dresden, in einem Brief an den Verlag: Ich habe mir das Büchlein inzwischen genauer angesehen und finde es ganz ausgezeichnet. Es wäre sehr zu wünschen, daß jeder Studierende der Chemie es einmal gründlich durcharbeitet. Er würde dauernden Nutzen davon haben. Ich freue mich, dies feststellen zu können.

Elektrotechnische Zeitschrift: Das Werk kann in jeder Beziehung empfohlen werden, um so mehr, da es auch die bei der Lektüre ausländischer Zeitschriften usw. notwendigen Angaben für englische und amerikanische Maß- und Gewichtsverhältnisse enthält.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

PROMETHEUS

ILLUSTRIERTE WOCHENSCHRIFT
ÜBER DIE FORTSCHRITTE IN GEWERBE
INDUSTRIE UND WISSENSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON
WA. OSTWALD

Die Zeitschrift steht jetzt im 25. Jahrgange

Der Prometheus unterrichtet in Originalartikeln aus berufener Feder über die Fortschritte und Errungenschaften auf allen Gebieten der technischen und Naturwissenschaften, unterstützt durch instruktive Abbildungen. Seine Vielseitigkeit, die leichtverständliche Schreibweise und dabei doch wissenschaftliche Gründlichkeit haben ihm einen führenden Ruf unter den populärwissenschaftlichen Zeitschriften gesichert. Es gibt kein geeigneteres Organ, das den Gebildeten und vor allem den wissenschaftlich Vorgebildeten über die praktischen Erfolge der Wissenschaft auf den einschlägigen Gebieten auf dem laufenden hält und den vielbeschäftigten Fachmann in anregender Form auch außerhalb seines Spezialgebietes zuverlässig orientiert, wie es seine gesellschaftliche Stellung von ihm fordert. Der Prometheus ist eine bedeutsame Ergänzung einer jeden Fachlektüre, ein Mentor für jeden Gebildeten.

Wöchentlich erscheint ein Heft mit mehreren Originalartikeln, einer naturwissenschaftlich-technischen Rundschau und einem Beiblatt „Technische Mitteilungen". Der Bezugspreis durch jede Buchhandlung oder durch die Post beträgt **vierteljährlich 4 Mark**; fürs Ausland bei direkter Zusendung **5,30 Mark.**

Probehefte versendet der Verlag unentgeltlich und portofrei!